

**Neue anionische Glykopolymere:  
Synthese und Charakterisierung von  
Polyvinylsacchariden auf der Basis von  
Methacrylamido- und  
Maleinsäureamidosacchariden**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr.rer.nat.)

genehmigte  
**Dissertation**

von  
**Carsten Friedrich Hüttermann**  
aus Hannover

1. Referent	Prof. Dr. J. Klein
2. Referent	Prof. Dr. H. Menzel
eingereicht am:	30.06.2003
mündliche Prüfung (Disputation) am:	25.09.2003
	<b>2003</b>

## Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

- J. Klein, C. F. Hüttermann, B. Skeries. Synthesis of Novel Maleicamido Saccharides and their Copolymerization with Vinylamides. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **40**(1), 21-35, (2003).
- J. Klein, C. F. Hüttermann, A. Wiegand. Synthese und Charakterisierung anionischer Polyvinylsaccharide. (Poster) 22. XXIII Hamburger Makromolekulares Symposium, Hamburg (2000).
- J. Klein, C. F. Hüttermann, B. Skeries. Neue anionische Polyvinylsaccharide Synthesen und Anwendungen. (Poster) Vortragstagung Fachgruppe Makromolekulare Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Darmstadt (2002).

## **Danksagung**

Die experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit von September 1999 bis Oktober 2002 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. Klein am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. J. Klein danke ich für die Überlassung des Themas, die wertvollen Anregungen und die ständige Unterstützung.

Für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr. H. Menzel.

Den aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises, Herrn A. Borck, Frau U. Gadow, Herrn Dr. J. Hollmann, Herrn Dr. V. Koblitz, Frau Dr. C. Kühlmeyer, Herrn A. Kundratek, Herrn G. Renwrandt, Herrn Dr. B. Skeries, Frau V. Vaszary und Frau Dr. A. Wiegand danke ich für jegliche Hilfe, die gewinnbringenden Diskussionen und das sehr gute Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. B. Skeries für das Durchlesen und Korrigieren des Skripts.

Desweiteren bedanke ich mich bei Frau Jahn (Institut für Pharmazeutische Technologie der TU Braunschweig) für die freundliche Bereitstellung des Ultraschallprozessors, bei den Mitarbeiterinnen des Instituts für Pharmazeutische Chemie der TU Braunschweig für das Durchführen der Elementaranalysen sowie bei Frau P. Holbach-Schulz vom Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Der Firma SÜDZUCKER AG und der FACHAGENTUR FÜR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E. V. danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Projekte 96 NR 201 und 99 NR 143.

**Für Ira**

# Zusammenfassung und Übersicht der Polymere

Polyvinylsaccharide gehören zu der Gruppe wasserlöslicher Glykopolymere. Ihre Struktur besteht aus einer Kohlenstoff-Hauptkette, an der über Amid-, Ether-, Ester- oder Harnstoffgruppen Saccharidseitenketten gebunden sind. Das größte Anwendungspotential dieser Polymere lässt sich den Bereichen Medizin, Biochemie und Chemie zuordnen.

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer anionischer Polyvinylsaccharide auf der Basis gut verfügbarer Disaccharide. Dabei waren sowohl bei der Wahl der Edukte als auch der Synthesestrategien der Einsatz nachwachsender Rohstoffe und technische Realisierbarkeit wesentliche Faktoren. Die Polyelektrolyte lassen sich hinsichtlich ihrer Synthese und Struktur in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe wurde durch Homopolymerisation neutraler Methacrylamidosaccharide hergestellt und anschließend mittels polymeranaloger Umsetzungen zu anionischen Polymeren modifiziert. Im zweiten Fall wurden anionische Maleinsäureamidosaccharide mit Vinylamiden zu hochmolekularen Verbindungen copolymerisiert. Auf diese Weise wurden die Polyvinylsaccharide um die neue Stoffklasse der Polymaleinsäureamidosaccharide erweitert. Sie gehören nach dem derzeitigen Stand der Forschung zu den am einfachsten und kostengünstigsten herstellbaren Glykopolymeren.

Die vorliegende Arbeit beinhaltet im einzelnen die folgenden Themen:

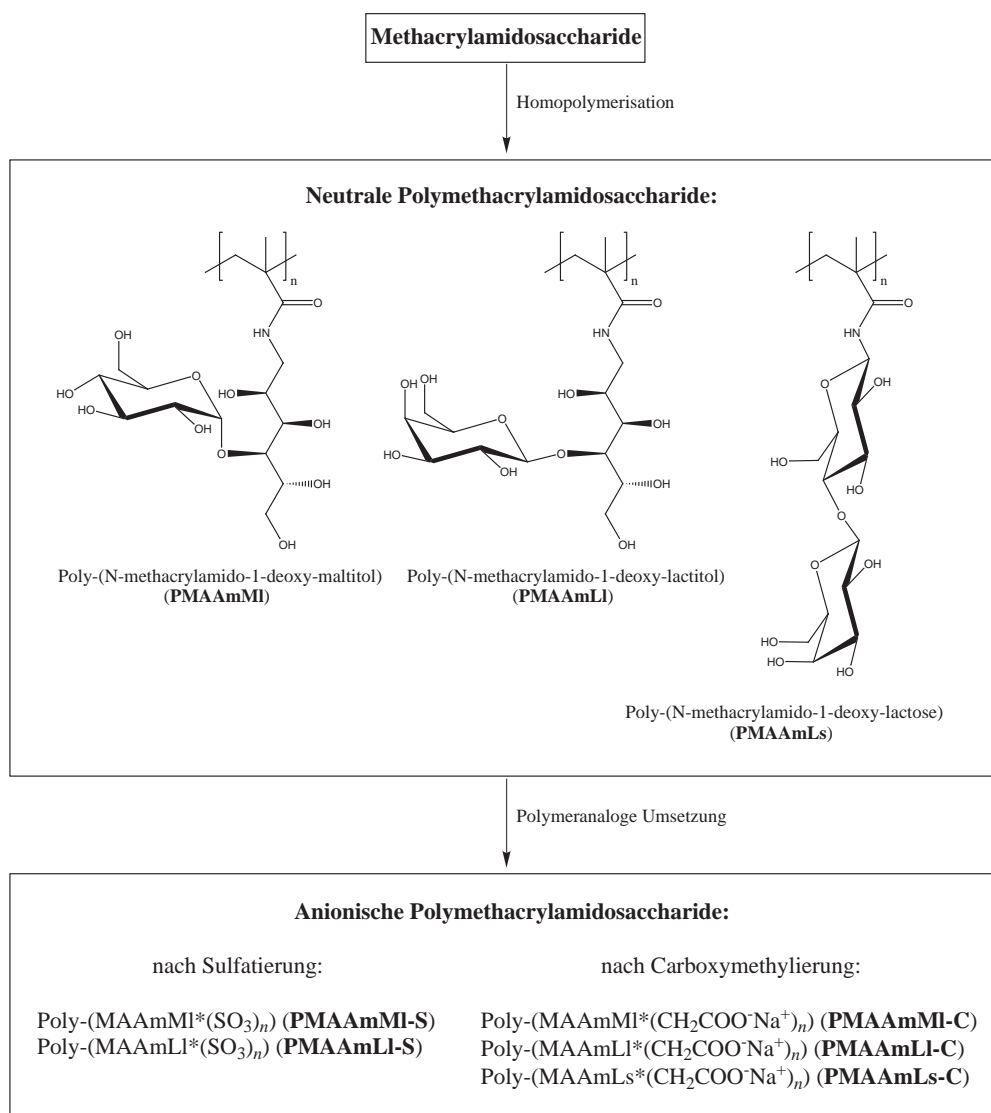
- Die Disaccharide D-(+)-Lactose und D-(+)-Maltose wurden durch reduktive Aminierung selektiv in die Aminopolyole Lactosamin und Maltosamin überführt, die jeweils aus einem offenen Zuckerbaustein und einem geschlossenen Pyranosyrling bestehen. Zusätzlich wurde D-(+)-Lactose mittels einer N-Glykosylierung direkt mit Ammoniak umgesetzt. Dabei wurde in hoher Ausbeute  $\beta$ -1-Amino-1-deoxy-lactose (Lactosylamin) hergestellt, ein Zuckeramin,

das sich strukturell durch zwei Pyranosylringe wesentlich von den oben genannten unterscheidet.

- Die drei unterschiedlichen Amine wurden mit den Anhydriden der Methacrylsäure und Maleinsäure zu polymerisierbaren Vinylsacchariden umgesetzt.
- Die Homopolymerisation der Methacrylamidosaccharide führte zu hochmolekularen, neutralen Polymethacrylamidosacchariden. Diese wurden anschließend durch Sulfatierung und Carboxymethylierung zu anionischen Polyelektrolyten modifiziert, wobei durch unterschiedliche Substitutionsgrade die Ladungsdichte variiert wurde.
- Da die Maleinsäureamidosaccharide nicht homopolymerisiert werden konnten, mussten geeignete Monomere als Copolymerisationspartner gefunden werden. Es hat sich gezeigt, dass durch Copolymerisation mit den Vinylamiden N-Vinylacetamid, N-Methylvinylacetamid, N-Vinylformamid und N-Vinylpyrrolidon langkettige Copolymere mit einem Anteil von bis zu 50 mol-% an Zuckermomeren synthetisiert werden konnten. Anhand von Untersuchungen der Copolymerisationskinetik konnte gezeigt werden, dass die Maleinsäureamidosaccharide in den Copolymeren mit kurzen Vinylamid-Domänen alternieren.
- Die Untersuchungen der hydrodynamischen Eigenschaften im zweiten Teil der Arbeit erfolgte anhand der Ergebnisse aus Viskosimetrie- und Lichtstreuemessungen. Zu diesem Zweck wurden von den verschiedenen hochmolekularen Polyvinylsacchariden mittels Ultraschalldegradation homologe Polymerreihen erstellt, die sich jeweils lediglich in ihrer Kettenlänge, nicht aber in der chemischen Struktur unterschieden. Auf diese Weise konnten von den Polymeren wichtige Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (KUHN-MARK-HOUWINK- und  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung) aufgestellt werden. Bei den Polymethacrylamidosacchariden konnte gezeigt werden, inwiefern der Substitutionsgrad, die Natur der anionischen Gruppe und die Zuckerseitenkette die Lösungseigenschaften beeinflussen. Im Falle der Polymaleinsäureamidosaccharide führte der Einbau der verschiedenen Vinylamide und unterschiedlichen Saccharidgruppen zu Polyelektrolyten mit variierenden hydrodynamischen Eigenschaften.
- Das Komplexierungsverhalten der Polymaleinsäureamidosaccharide bezüglich Calcium-Kationen wurde untersucht und mit dem anderer Polyelektrolyte verglichen. Dabei zeigte sich, dass die hier synthetisierten Polymere nur ein gerin-

ges bis gar kein Komplexierungsvermögen aufwiesen. Als eine mögliche Ursache wurde die zu geringe Ladungsdichte bzw. ein zu großer Abstand zwischen benachbarten Carboxylatgruppen vermutet.

Die nachfolgenden Abbildungen geben einen Überblick über die genannten Synthesestrategien, die zu den Polymethacrylamidosacchariden und den Polymaleinsäureamidosacchariden führten, zusammen mit den in der Arbeit verwendeten Abkürzungen.

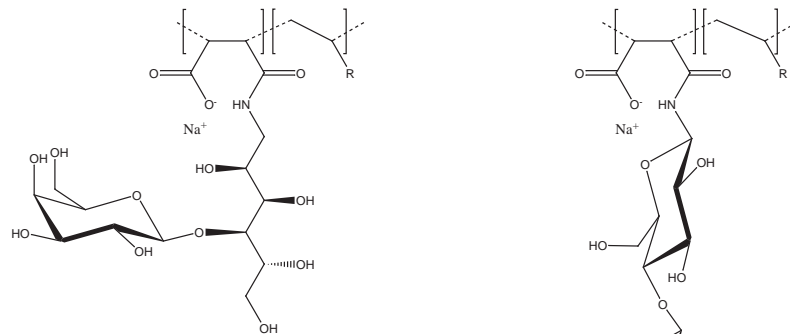




### Maleinsäureamidosaccharide

Copolymerisation  
mit Vinylamiden

### Polymaleinsäureamidosaccharide



Poly-(N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol-*co*-N-Vinylformamid):

**P(MSAmLI-VFAm)**

Poly-(N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol-*co*-N-Vinylacetamid):

**P(MSAmLI-VAAm)**

Poly-(N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol-*co*-N-Methylvinylacetamid):

**P(MSAmLI-MVAAm)**

Poly-(N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol-*co*-N-Vinylpyrrolidon):

**P(MSAmLI-VP)**

Poly-(N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactose-*co*-N-Vinylformamid):

**P(MSAmLs-VFAm)**

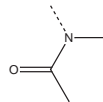
Poly-(N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactose-*co*-N-Vinylacetamid):

**P(MSAmLs-VAAm)**

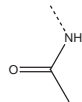
Poly-(N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactose-*co*-N-Vinylpyrrolidon):

**P(MSAmLs-VP)**

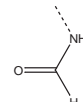
R:



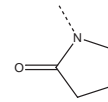
N-Methylvinylacetamid  
**MVAam**



N-Vinylacetamid  
**VAAm**



N-Vinylformamid  
**VFAm**



N-Vinylpyrrolidon  
**VP**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>13</b>
1.1. Glykopolymere . . . . .	13
1.2. Polyvinylsaccharide . . . . .	15
1.3. Aufgabenstellung . . . . .	17
<b>2. Theoretischer Teil</b>	<b>20</b>
2.1. Radikalische Polymerisation . . . . .	20
2.1.1. Radikalische Copolymerisation . . . . .	23
2.2. Polymercharakterisierung . . . . .	27
2.2.1. Statische Lichtstreuung (LS) . . . . .	27
2.2.2. Gelpermeationschromatographie (GPC) . . . . .	29
2.2.3. GPC-LS-Kopplung . . . . .	30
2.2.4. Viskosimetrie . . . . .	31
2.2.5. Polyelektrolyttitration . . . . .	34
2.2.6. Komplexierungseigenschaften durch ionenselektive Titration .	36
2.3. Ultraschalldegradation . . . . .	38
2.4. Hydrodynamische Eigenschaften . . . . .	41
<b>3. Monomersynthese</b>	<b>45</b>
3.1. Synthese der Zuckeramine . . . . .	46
3.1.1. Reduktive Aminierung . . . . .	46
3.1.2. Glykosylamine . . . . .	48
3.2. Amidierung . . . . .	51
3.2.1. Kopplung mit Methacrylsäureanhydrid . . . . .	52
3.2.2. Kopplung mit Maleinsäureanhydrid . . . . .	53
<b>4. Synthesen der Polymethacrylamidosaccharide</b>	<b>56</b>

---

4.1. Homopolymerisation . . . . .	56
4.2. Polymeranaloge Umsetzungen . . . . .	61
4.2.1. Carboxymethylierung . . . . .	61
4.2.2. Sulfatierung . . . . .	69
<b>5. Copolymerisation der Maleinsäureamidosaccharide mit Vinylamiden</b>	<b>74</b>
5.1. Copolymerisationskinetik . . . . .	80
<b>6. Diskussion der hydrodynamischen Eigenschaften</b>	<b>89</b>
6.1. Polymethacrylamidosaccharide . . . . .	91
6.2. Polymaleinsäureamidosaccharide . . . . .	106
6.3. Die hydrodynamischen Eigenschaften im Vergleich . . . . .	113
<b>7. Diskussion der Komplexiereigenschaften</b>	<b>117</b>
<b>8. Ausblick</b>	<b>121</b>
<b>9. Experimenteller Teil</b>	<b>123</b>
9.1. Allgemeine Angaben . . . . .	123
9.2. Monomersynthesen . . . . .	125
9.2.1. Reduktive Aminierung (Maltosamin, Lactosamin) . . . . .	125
9.2.2. 1-Amino-1-deoxy-D-lactose (Lactosylamin) . . . . .	127
9.2.3. N-Methacrylamido-1-deoxy-lactitol . . . . .	128
9.2.4. N-Methacrylamido-1-deoxy-maltitol . . . . .	129
9.2.5. N-Methacrylamido-1-deoxy-lactose . . . . .	130
9.2.6. N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol Natrium-Salz . . . . .	131
9.2.7. N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactose Natrium-Salz . . . . .	132
9.3. Polymersynthesen . . . . .	133
9.3.1. Polymerisation der Methacrylamidosaccharide . . . . .	133
9.3.2. Polymeranaloge Umsetzung: Carboxymethylierung . . . . .	134
9.3.3. Polymeranaloge Umsetzung: Sulfatierung . . . . .	134
9.3.4. Copolymerisation der Maleinsäureamidosaccharide mit Vinylami- den . . . . .	136
9.3.5. Bestimmung der Copolymerisationsparameter . . . . .	137
9.4. Ultraschalldegradation . . . . .	139
9.5. $\text{Ca}^{2+}$ -ionenselektive Komplexierung . . . . .	140

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>141</b>
<b>Anhang</b>	<b>153</b>
<b>A. Messungen</b>	<b>153</b>
A.1. Daten zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter . . . . .	153
A.2. Messdaten aller Polymere . . . . .	159
A.3. Kuhn-Mark-Houwink- und $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehungen . . . . .	163
A.4. $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren der Polymere . . . . .	180
<b>B. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>185</b>

# 1. Einleitung und Zielsetzung

## 1.1. Glykopolymere

Die Fortschritte auf den Gebieten der modernen Funktionalisierung von Kohlenhydraten und der Polymerwissenschaften haben zu der Entwicklung einer neuen und rasch wachsenden Familie wasserlöslicher Polymere geführt, den Glykopolymeren. Der Begriff wurde 1992 von ROY et. al. in Anlehnung an andere Glykokonjugate wie Glykolipide und Glykopeptide eingeführt [Roy1992]. Die Struktur dieser halbsynthetischen Makromoleküle zeichnet sich durch ein Polymerrückgrat aus (Polyester, -ether, -vinyl), an dem Zuckerbausteine kovalent als Seitengruppen geknüpft sind. Dadurch unterscheiden sie sich von natürlichen oder derivatisierten Polysacchariden, deren Hauptketten aus glykosidisch verbundenen Zuckereinheiten bestehen. In einigen Arbeiten werden Glykopolymere auch als Pseudopolysaccharide bezeichnet [Magnusson1994].

Üblicherweise werden Glykopolymere mittels radikalischer Homo- oder Copolymerisation vinylgruppenhaltiger Saccharide (Vinylsaccharide) hergestellt, wodurch Polymere mit einer C-C-Hauptkette (Polyvinylkette) und einer Saccharidseitengruppe entstehen, die dementsprechend auch als Polyvinylsaccharide (Kapitel 1.2) bezeichnet werden können. Daneben existiert aber eine Reihe weiterer Darstellungswege, die in den letzten Jahren mittels moderner Polymersynthesemethoden ständig gewachsen ist. Tabelle 1.1 zeigt dazu eine Übersicht über die bisher angewandten Synthesevarianten mit Beispielen aus der Literatur.

Durch die vielfältigen Synthesemöglichkeiten und das große Spektrum an modifizierten Zuckern in der Polymer-Seitenkette lassen sich für unterschiedliche Anwendungen im Idealfall zielgerecht Polymere herstellen. Durch die Glykopolymere wird somit die Gruppe der wasserlöslichen Polymere, die zuvor in erster Linie aus

**Tabelle 1.1.:** Strategien für die Herstellung von Glykopolymeren.

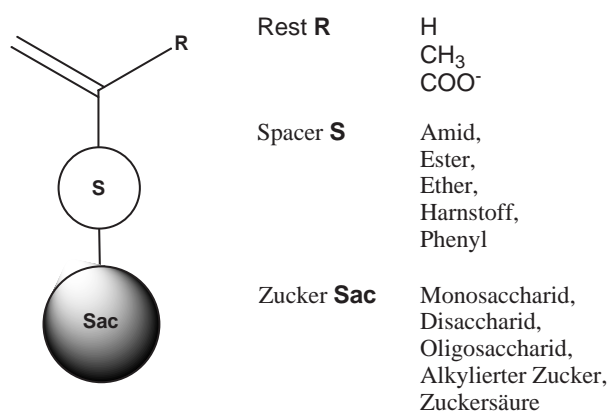
Polymerisation	Literaturbeispiel
Freie radikalische Polymerisation	[Klein1987]
Atom-Transfer radikalische Polymerisation (ATRP)	[Fukuda2000]
Kondensationspolymerisation	[Boons1998]
Additionspolymerisation	[Roy1993]
Ring öffnende Polymerisation	[Boons1998]
Polymeranalogue Umsetzung	[Bovin1995]
Lebende anionische Polymerisation	[Ye2001]
Lebende kationische Polymerisation	[Yamada1997]
Lebende freie radikalische Polymerisation	[Goetz2002]
Ring öffnende Metathese Polymerisation (ROMP)	[Strong1999]

vollsynthetischen Polymeren oder (derivatisierten) Biopolymeren bestand, stark erweitert. Die Motivation zur Synthese neuer Glykopolymere lässt sich im wesentlichen auf zwei Faktoren zurückführen. Auf der einen Seite hat ein gesteigertes Bewusstsein für die Ressourcenknappheit bezüglich petrochemischer Produkte zur Erforschung der Nutzung nachwachsender Rohstoffe als technische Produkte geführt. Diese Entwicklung, die unter dem Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit an Bedeutung gewann, führte dazu, Glykopolymere für technische Anwendungen wie Verdicker, Flockungsmittel, Superabsorber, chirale Katalysatoren, biologisch abbaubare Kunststoffe, Komplexierer oder Tenside zu untersuchen [Klein1985, Klein1990, Kunz1992, Klein1993, Dordick1994, Larpent1998, Strampe2000, Wiegand2003]. Auf der anderen Seite ist die biochemische Wirkung der Kohlenhydrate bekannt, wie zum Beispiel interzelluläre Erkennungsmechanismen. Dies führte zu Untersuchungen von Glykopolymeren als Antigene, zur Stabilisierung von Enzymen, als Substrate für Zellkulturen, biotechnologische Katalysatoren, biologisch aktive Hydrogele, biochemische Modellsubstanzen, Biosensoren, in der Gentherapie oder als Drug-Carrier Systeme [Weigel1982, Kochetkov1984, Kallin1989, Roy1990, Hill1991, Wang1991, Norberg1992, Roy1993, Dordick1994, Panarin1999, Strong1999, Kuehlmeier2001, Akashi2001, Kobayashi2001, Ye2001, Goetz2002, Kiessling2002]. Dabei besitzen Glykopolymere gegenüber vergleichbaren Proteinkonjugaten einige wichtige Vorteile. So lassen sie sich oft kostengünstiger herstellen, weisen eine höhere thermische und biologische Stabilität auf und können durch die bereits erwähnten Synthesen für ihre jeweiligen Einsatzgebiete nahezu maßgeschneidert werden [Roy1992].

## 1.2. Polyvinylsaccharide

Die radikalische Polymerisation mit an Vinylgruppen gekoppelten Zuckern (Vinylsacchariden) ist eine häufige Syntheseform von Glykopolymeren. Auf diese Weise entstehen Polymere mit einer C-C-Hauptkette, wie sie bei Polyvinyl-Verbindungen üblich ist, und Saccharidseitengruppen. Solche semisynthetischen Polymere werden als Polyvinylsaccharide bezeichnet [Klein1985]. Sie gehören zu der Gruppe wasserlöslicher Polymere, sofern die Saccharide ohne Schutzgruppen vorliegen.

Die Synthese der Vinylsaccharide erfolgt in der Regel über die Kopplung (z.B. Veretherung, Veresterung oder Amidierung) selektiv funktionalisierter Saccharide mit einer polymerisierbaren Vinylkomponente (Acrylsäureanhydrid, Allylglycidylether, Vinylisocyanat). In Abbildung 1.1 ist eine allgemeine Struktur solcher Vinylsaccharide dargestellt.



**Abbildung 1.1.:** Allgemeine Struktur von Vinylsacchariden.

Eine selektive Monofunktionalisierung des Saccharids ist notwendig, um zu verhindern, dass bei der Umsetzung mit dem Kopplungsreagenz eine Mehrfachsubstitution erfolgt. Dieses würde bei der Polymerisation folglich zu einer starken Vernetzung und somit zu unlöslichen Polymeren führen. Häufig wird dazu eine aufwendige Schutzgruppenstrategie eingesetzt, bei der eine Hydroxylgruppe selektiv ungeschützt bleibt. Das ist zum Beispiel dann erforderlich, wenn die Vinylfunktion über eine Acylierung dieser Gruppe mit einem Carbonsäureanhydrid oder -chlorid eingeführt werden soll [Klein1985, Wulff1996, Chen2002].

Im Gegensatz dazu können reduzierende Zucker aber auch direkt über die reduktive Aminierung selektiv in monofunktionale Zuckeramine überführt werden [Lammers1995]. Durch anschließende Amidierung an der freien Amingruppe mit einem

ungesättigten Säureanhydrid oder -chlorid wird der Zucker einer radikalischen Polymerisation zugänglich. Dieses Verfahren, das auch in dieser Arbeit angewendet wurde, hat den Vorteil, dass auf Schutzgruppen verzichtet werden kann. Desweiteren erweist sich die Amidbindung als thermisch und basisch sehr stabil [Whistler1961, Klein1990]. Darüber hinaus kann die Aminierung auch mit längerkettigen Alkylaminen durchgeführt werden, wodurch amphiphile Vinylsaccharide synthetisiert werden können [Larpent1998, Strampe2000].

Alternativ können Saccharidpolymere auch durch Polymerisation enolischer Zuckerderivate hergestellt werden, wie es in Arbeiten von BUCHHOLZ et. al. beschrieben wurde. Dazu werden durch Eliminierung pyranoider oder furanoider Zucker Monomere synthetisiert, deren Doppelbindung, bezogen auf den Saccharidring, endo- oder exoständig vorliegen. Die Polymerisation führt zu Makromolekülen mit Zuckerbausteinen, die im Unterschied zu den bisher erwähnten Polyvinylsacchariden ein integraler Bestandteil der Hauptkette sind [Buchholz1996, Buchholz1997, Skeries1999, Gluemer2000a, Wick2000, Gluemer2000b].

Neben den neutralen sind auch ionische, vorwiegend anionische, Polyvinylsaccharide von Interesse. So wurden diese Polyelektrolyte etwa für die Applikationsbereiche Enzymstabilisierung, Dispergierung, Flockung, Komplexierung und Verdickung diskutiert [Kunz1992, Behrens1993, Kuehlmeier2001, Wiegand2003]. Solche anionischen Polyvinylsaccharide können auf drei verschiedene Arten hergestellt werden. Zum einen kann über die Verwendung von anionischen Vinylsacchariden eine definierte Ladungsdichte im Polymer eingestellt werden. Dazu können entweder Monomere der Zuckersäuren, wie zum Beispiel Uronsäuren, oder aber zur Säure oxidierte Zucker verwendet werden [Kunz1992, Behrens1993, Kowalczyk1991, Wiegand2003]. Ein Nachteil dieser Methode ist häufig die Verwendung verhältnismäßig teurer bzw. schlecht verfügbarer Zuckerderivate. Als Alternative erwies sich die Modifizierung neutraler Polyvinylsaccharide über eine polymeranaloge Umsetzung etwa durch Carboxymethylierung, Sulfatierung oder Oxidation [Klein1981, Kuehlmeier2001, Wiegand2003]. Diese Reaktionen können vergleichsweise kostengünstig und universell auf Polyvinylsaccharide angewendet werden, wodurch ein sehr breites Spektrum an unterschiedlichen Polyelektrolyten erzielt werden kann. Dabei wird die Ladungsdichte über den Substitutionsgrad eingestellt, der durch eine geeignete Reaktionsführung kontrolliert werden kann. Die dritte Variante ist die Copolymerisation neutraler Vinylsaccharide mit anionischen Comonomeren, wie zum Beispiel Acrylsäure oder Maleinsäure [Recker1995, Mahrholz2001]. Die Ladungsdichte der Copolymere lässt



sich dabei durch das Einbauverhältnis der Monomerenpaare gut einstellen.

Zu einer wesentlichen Eigenschaft wasserlöslicher Polymere gehört ihre viskositätssteigernde Wirkung. Die detaillierte Kenntnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist für viele Anwendungen, wie zum Beispiel als Verdicker, Stabilisierer oder Flockungsmittel unerlässlich. Bisherige Arbeiten über Polyvinylsaccharide haben in dieser Hinsicht zum Teil überraschende Ergebnisse hervorgebracht. So erwiesen sich diese halbsynthetischen Polymere als weniger viskositätssteigernd sowohl als Polysaccharide, wie etwa Schizophyllan oder Xanthan, aber auch als synthetische Polymere wie Polyacrylamid oder Polyacrylsäure [Kowalczyk1991, Koblitz2001]. Verantwortlich für diese Eigenschaften sind sowohl die Mikrostruktur als auch die Konformation der Polymere in Lösung. Die genannten Polysaccharide Schizophyllan und Xanthan bilden zum Beispiel helicale Überstrukturen aus, die bereits bei niedrigen Konzentrationen hohe Viskositäten hervorrufen. Um Hinweise auf die Lösungskonformation zu erlangen, können Korrelationen zwischen dem STAUDINGER-Index als ein Maß für die viskositätssteigernde Wirkung und dem Molekulargewicht sowie dem Trägheitsradius aus Lichtstreuungsmessungen herangezogen werden. Dabei zeigten die meisten untersuchten Polyvinylsaccharide ein Verhalten, das auf teilweise durchspülte Knäuelstrukturen schließen lässt. Im Falle von Polyelektrolyten spielt dabei insbesondere die Anzahl, Art und Position der ionischen Gruppe eine wesentliche Rolle. Aber auch die Wahl der Zuckerkomponente in der Seitengruppe scheint einen, wenn auch geringeren, Einfluss auszuüben.

### 1.3. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese neuer anionischer Polyvinylsaccharide mit Disaccharid-Seitenketten und deren Charakterisierung hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften in wässriger Lösung.

Die Herstellung der Monomere soll über die Umsetzung geeigneter Zuckeramine mit Methacrylsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid zu Methacrylamido-, bzw. Maleinsäureamidodisacchariden erfolgen. Als Ausgangsstoffe werden die Zucker D-(+)-Maltose und D-(+)-Lactose verwendet, die zu den günstigsten und am besten verfügbaren Disacchariden zählen. Diese sollen durch reduktive Aminierung wie auch durch direkte Umsetzung mit Ammoniak selektiv zu den entsprechenden Aminosacchariden funktionalisiert werden. Bei allen Monomersynthesen soll auf die Verwen-

dung von Schutzgruppen verzichtet werden, so dass sowohl bei der Wahl der Edukte als auch der Synthesestrategien in Hinblick auf eine eventuelle technische Realisierung kostengünstige Lösungen im Vordergrund stehen.

Durch radikalische Homopolymerisation der Methacrylamidosaccharide sollen zunächst neutrale Polymethacrylamidosaccharide mit hohem Molekulargewicht synthetisiert werden, welche anschließend durch polymeranaloge Umsetzungen mit geeigneten Sulfatierungsreagenzien und durch Carboxymethylierungen zu anionischen Polyelektrolyten modifiziert werden. Da die Maleinsäurederivate im Gegensatz dazu nicht homopolymerisierbar sind, sollen geeignete Comonomere gefunden werden, mit denen jene Vinylsaccharide zu ebenfalls langkettigen, anionischen Polymaleinsäureamidosacchariden polymerisiert werden. Es wird versucht, die chemische Zusammensetzung der Polymere mit Hilfe von NMR-Spektroskopie, Polyelektrolyttitration und Elementaranalyse zu charakterisieren.

Die hergestellten Polyvinylsaccharide sollen mittels Lichtstreuung und Viskosimetrie auf hydrodynamische Eigenschaften wie zum Beispiel das Lösungsverhalten oder die Knäuelstrukturen der Polymere in wässriger Lösung untersucht werden. Um dazu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufstellen zu können, werden die hochmolekularen Polymere mittels Ultraschall zu homologen Reihen abgebaut. Auf diese Weise lassen sich konstitutionell gleichartige Polymere mit verschiedenen Kettenlängen erhalten. Desweiteren sollen Untersuchungen des Calcium-Komplexierungsvermögens zusätzliche Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Polyvinylsaccharide auch in Hinblick auf eventuelle technische Anwendungen zulassen.

Die Aufgabenstellung sieht im einzelnen folgende Punkte vor:

1. Synthese monofunktionalisierter Disaccharidamine.
2. Selektive Umsetzung der Zuckerramine zu polymerisierbaren Methacrylamido- und Maleinsäureamidosacchariden.
3. Homopolymerisation zu Polymethacrylamidosacchariden (**PMAAmSac**).
4. Polymeranaloge Umsetzungen der neutralen Polymethacrylamidosaccharide zu sulfatierten und carboxymethylierten Polyelektrolyten.
5. Copolymerisation der Maleinsäurederivate mit geeigneten Comonomeren zu Polymaleinsäureamidosacchariden (**PMSAmSac**) und Untersuchung der Copolymerisationskinetik.

- 
6. Erstellen homologer Reihen der einzelnen Polymertypen mittels Ultraschallabbau.
  7. Polymercharakterisierung durch NMR-Spektroskopie, Polyelektrolyttitration, Elementaranalyse, Viskosimetrie und Lichtstreuung.
  8. Diskussion der hydrodynamischen Eigenschaften anhand geeigneter Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.
  9. Untersuchung des Calcium-Komplexierungsvermögens der Polyvinylsaccharide.

## 2. Theoretischer Teil

### 2.1. Radikalische Polymerisation

Die radikalische Polymerisation gehört neben der kationischen, anionischen und koordinativen Polymerisation zu den Kettenwachstumsreaktionen. Sie verläuft in drei Schritten: Startreaktion, Kettenwachstum und Kettenabbruch. Die Startreaktion beginnt mit der Radikalbildung (2.1). Diese kann zum Beispiel durch thermischen Zerfall von Initiatormolekülen wie Azoverbindungen, Peroxiden etc. oder durch Redoxreaktionen hervorgerufen werden. Anschließend erfolgt durch Addition des Radikals an ein Monermolekül der Polymerisationsstart (2.2). In der darauf folgenden Wachstumsreaktion (2.3) werden weitere Monermoleküle an die wachsende Kette addiert. Der Abbruch der Polymerisation erfolgt entweder durch Disproportionierung (2.4) oder Rekombination (2.5) zweier Makroradikale wie es in Abbildung 2.1 verdeutlicht ist.

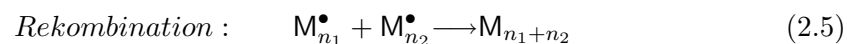
**Startreaktionen:**

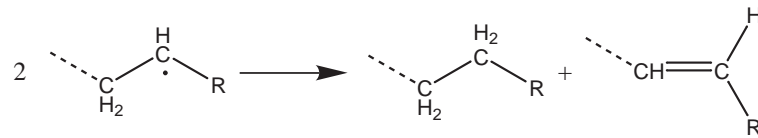
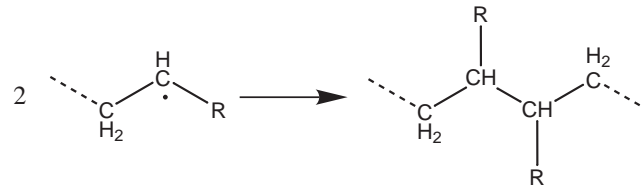


**Wachstumsreaktion:**



**Abbruchreaktionen:**



**Disproportionierung:****Rekombination:**

**Abbildung 2.1.:** Kettenabbruchreaktionen mittels Disproportionierung und Rekombination.

Die Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeit  $\nu_{Br}$  einer radikalischen Polymerisation lässt sich aus kinetischen Betrachtungen der einzelnen Schritte unter idealen Bedingungen herleiten (Gleichung (2.6)).

$$\nu_{Br} = k_W \cdot [M] \cdot \sqrt{\frac{f \cdot k_I \cdot [I]}{k_A}} \quad (2.6)$$

$k_W$  = Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion

$[M]$  = Monomerkonzentration

$f$  = Bruchteil der Initiatormoleküle, die zum Wachstum beitragen ( $\leq 1$ )

$k_I$  = Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls

$[I]$  = Initiatorkonzentration

$k_A$  = Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion

Der mittlere Polymerisationsgrad  $\overline{P}_n$ , das heißt die mittlere Anzahl an Monomerbausteinen im Polymer, ist durch Gleichung (2.7) gegeben.

$$\overline{P}_n = \frac{a \cdot k_W \cdot [M]}{2 \cdot \sqrt{f \cdot k_I \cdot k_A \cdot [I]}} \quad (2.7)$$

$a = 1$  bei Disproportionierung;  $2$  bei Rekombination

Dabei wird deutlich, dass eine Erhöhung der Monomerkonzentration bzw. eine Verringerung der Initiatorkonzentration zu höheren Polymerisationsgraden führt. Ebenso kann die Kettenlänge durch die Temperatur der Polymerisation gesteuert werden. Da die Aktivierungsenergie der Startreaktion gegenüber der Aktivierungsenergie der Kettenwachstumsreaktion relativ groß ist, nimmt bei steigender Temperatur die Radikalkonzentration zu. Das wiederum führt zu vermehrten Abbruchreaktionen und der Polymerisationsgrad nimmt ab. Desweiteren können Übertragungsreaktionen einen wesentlichen Einfluss auf die Polymerkettenlänge ausüben. Dabei wird das Radikal der wachsenden Kette durch Entreißen eines Atoms (z.B. Wasserstoff oder Halogen) eines weiteren Moleküls (Überträger) abgesättigt, während das angegriffene Molekül in den Radikalzustand überführt wird. Solche Überträger können Lösungsmittelmoleküle, Initiatoren, Monomere oder zugesetzte Stoffe (Regler) sein. Dadurch kommt es zu einem Abbruch des Kettenwachstums nicht aber der Kettenreaktion. Ist der Überträger eine wachsende oder bereits ausgebildete Polymerkette, so findet eine Polymerverzweigung statt. Die Fähigkeit zur Kettenübertragung wird quantitativ durch die Übertragungskonstante  $K_{\ddot{U}}$ , die dem Quotienten aus Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion ( $k_{\ddot{U}}$ ) und der Wachstumsreaktion ( $k_W$ ) entspricht, ausgedrückt. Den Einfluss, den die verschiedenen Überträger auf den Polymerisationsgrad ausüben, wird durch Modifizierung von Gleichung (2.7) zu Gleichung (2.8) deutlich.

$$\frac{1}{\overline{P}_n} = \frac{2 \cdot \sqrt{k_I \cdot k_A \cdot [I]}}{a \cdot k_W \cdot [M]} + K_{\ddot{U}_M} + K_{\ddot{U}_{LM}} \cdot \frac{[LM]}{[M]} + K_{\ddot{U}_I} \cdot \frac{[I]}{[M]} \quad (2.8)$$

- $K_{\ddot{U}_M}$  = Übertragungskonstante des Monomers
- $K_{\ddot{U}_{LM}}$  = Übertragungskonstante des Lösungsmittels
- $K_{\ddot{U}_I}$  = Übertragungskonstante des Initiators
- $[LM]$  = Konzentration des Lösungsmittels

Häufig zeigen jedoch reale Polymerisationen ein von der beschriebenen Kinetik abweichendes Verhalten. So kann zum Beispiel in konzentrierten Lösungen die Viskosität während der Polymerisation so stark ansteigen, dass die Kettenbeweglichkeit erheblich beeinträchtigt wird und Abbruchreaktionen verhindert werden. Ein starker Anstieg des Polymerisationsgrades ist dann die Folge. Dieser Gel-Effekt, auch als NORRISH-TROMMSDORFF-Effekt bekannt, kann vermieden werden, indem die Reaktion in verdünnter Lösung erfolgt oder rechtzeitig abgebrochen wird.

**Literatur:** Lehrbücher der Makromolekularen Chemie, z.B. [Vollmert1988,Elias1996,Tieke1997,Elias1999,Cherdron1999].

### 2.1.1. Radikalische Copolymerisation

Werden zwei unterschiedliche Monomere zusammen zur Polymerisation gebracht, so entspricht das Verhältnis beider Repetiereinheiten im Polymer nicht unbedingt dem im Monomerengemisch. Es wird im Wesentlichen von den Geschwindigkeitsverhältnissen der am Polymerwachstum beteiligten Reaktionen (2.9)-(2.12) bestimmt, unter der vereinfachenden Annahme, dass die Reaktivität lediglich von der Natur der aktiven Endgruppe abhängig ist.



Die Verhältnisse der Geschwindigkeiten von Homowachstum (Gleichungen (2.9) und (2.11)) und Kreuzwachstum ((2.10) und (2.12)) lassen sich durch Einführen dimensionsloser Copolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  beschreiben, die aus den Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktionen abgeleitet werden. Sie geben Aufschluss über die jeweilige Reaktivität der Kettenenden.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (2.13)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.14)$$

Die Copolymerisationsparameter sind für jedes Monomerenpaar charakteristische Größen und helfen bei der Abschätzung von Reaktivität und Polarität der Monomere bzw. deren Radikale. Ebenso lassen sich daraus Aussagen in Bezug auf relative Häufigkeit und Sequenzlängen der unterschiedlichen Repetiereinheiten im Polymer gewinnen. Dabei werden folgende Fälle unterschieden [Vollmert1988]:

$r_1 \approx r_2 \approx 1$  : Die Wahrscheinlichkeiten, ob Monomer 1 oder 2 an die wachsende Kette addiert werden, sind gleich. Es wird ein nahezu ideal statistisches Copolymer gebildet. Beispiel: Vinylacetat / Isopropenylacetat.

$r_1 < 1$ ;  $r_2 < 1$  : Das aktive Kettenende reagiert bevorzugt mit dem jeweils anderen Monomer. Im Extremfall sind beide Copolymerisationsparameter gleich null und es entstehen streng alternierende Copolymere. Beispiel: Styrol / Methylmethacrylat.

$r_1 > 1$ ;  $r_2 > 1$  : Das aktive Kettenende bevorzugt das gleichartige Monomer. Dadurch bilden sich lange Sequenzen (Blockcopolymerisation) und im Extremfall getrennte Homopolymere. Beispiel: Acrylsäureethylester / Natrium Acrylat.

$r_1 > 1$ ;  $r_2 < 1$  : Der Einbau von Monomer 1 wird bevorzugt. Die Polymerzusammensetzung ist zwar statistisch, allerdings werden von dem bevorzugten Monomer längere Sequenzen gebildet. Beispiel: Acrylsäure / N-Vinylpyrrolidon.

Um die Copolymerisationsparameter eines bestimmten Polymerisationssystems zu ermitteln, wird die Copolymerisationsgleichung (2.15) herangezogen. In ihr sind die Verhältnisse zu jedem Moment der Polymerisation sowohl in der Monomerenmischung, als auch innerhalb des Polymers angegeben.

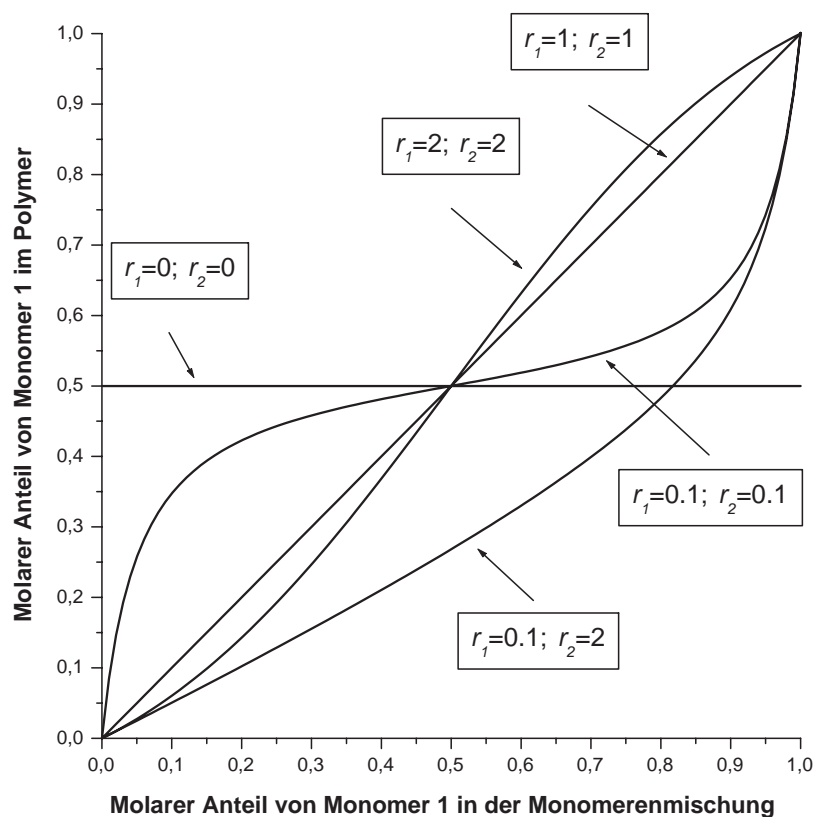
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{r_2 \cdot [M_2] + [M_1]} \quad (2.15)$$

$m_i$  = molarer Anteil der Monomereinheit  $i$  im Polymer

$[M_i]$  = Konzentration von Monomer  $i$  in der Monomerenmischung



Voraussetzungen für die allgemeine Gültigkeit der Copolymerisationsgleichung sind die Irreversibilität der Wachstumsschritte (2.9)-(2.12), welche bei Polymerisationen unterhalb der Ceiling-Temperatur erfüllt ist, und die Homogenität der Reaktionslösung [Vollmert1988]. Eine anschauliche Darstellung der Copolymerisationsverhältnisse liefern die Copolymerisationsdiagramme in Abbildung 2.2. Aus ihnen lässt sich der Zusammenhang zwischen den Verhältnissen in der Monomerenmischung und den daraus resultierenden Copolymerzusammensetzungen für unterschiedliche Copolymerisationsparameter ablesen.



**Abbildung 2.2.:** Copolymerisationsdiagramme mit unterschiedlichen Copolymerisationsparametern.

Enthält der Graph einen Wendepunkt, so wird von einem azeotropen Gemisch gesprochen. An diesem Punkt entspricht die Zusammensetzung der Monomerenmischung der des Polymers. Die Kenntnis des Azeotrops ist besonders unter technischen Gesichtspunkten für eine kontinuierliche Prozessführung mit hoher Ausbeute

von Bedeutung.

Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Zur Berechnung nach FINEMAN und ROSS ist es wichtig, die Konzentrationen beider Monomere im Feed während der Copolymerisation konstant zu halten. Dieses kann bei kleinen Umsätzen ( $< 10\%$ ) gewährleistet werden. Die Copolymerisationsgleichung (2.15) wird umgeformt zu:

$$\frac{[M_1]/[M_2]}{m_1/m_2} \cdot \left( \frac{m_1}{m_2} - 1 \right) = r_1 \cdot \frac{([M_1]/[M_2])^2}{m_1/m_2} - r_2 \quad (2.16)$$

Durch eine graphische Auftragung von  $\frac{[M_1]/[M_2]}{m_1/m_2} \cdot \left( \frac{m_1}{m_2} - 1 \right)$  gegen  $\frac{([M_1]/[M_2])^2}{m_1/m_2}$  lässt sich aus der Steigung der Regressionsgeraden der  $r_1$ -Wert und aus dem Ordinatenabschnitt der  $r_2$ -Wert ermitteln [Fineman1950].

Jedoch wiesen TIDWELL und MORTIMER für diese Linearisierung auf eine ungleiche Gewichtung der experimentellen Werte hin, so dass der Umtausch der Monomerenindizes zu unterschiedlichen Werten für die Copolymerisationsparameter führt [Tidwell1965, Tidwell1970]. Diesen Nachteil konnten KELEN und TÜDÖS ausgleichen, indem sie eine Hilfskonstante  $\alpha$  einführten, mit der die experimentellen Daten anders gewichtet werden [Kelen1975].

$$\frac{G}{H + \alpha} = \left( r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \cdot \frac{H}{H + \alpha} - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.17)$$

mit

$$G = \left( \frac{m_1}{m_2} - 1 \right) \cdot \frac{[M_1] \cdot m_2}{[M_2] \cdot m_1} \quad (2.18)$$

$$H = \left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \cdot \frac{m_2}{m_1} \quad (2.19)$$

$$\alpha = \sqrt{(H_{max} \cdot H_{min})} \quad (2.20)$$

Nach dieser Methode können die  $r$ -Werte durch Auftragen der linken Seite aus Gleichung (2.17) gegen  $H/(H + \alpha)$  auch bei Umsätzen bis zu 50% ermittelt werden.

Um die Copolymerisationseigenschaften von Monomeren möglichst unabhängig vom jeweiligen Comonomeren besser beurteilen zu können, haben ALFRED und PRICE eine Möglichkeit entwickelt, Monomere nach ihrer Reaktivität  $Q$  und ihrer Polarität

$e$  zu klassifizieren [Alfred1947, Price1948]. Nach diesem semiempirischen  $Q$ - $e$ -Schema lassen sich aus beliebigen Monomerenpaaren die Copolymerisationsparameter theoretisch nach den Gleichungen (2.21) und (2.22) herleiten.

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp(-e_1 \cdot (e_1 - e_2)) \quad (2.21)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp(-e_2 \cdot (e_2 - e_1)) \quad (2.22)$$

$Q_i$  =  $Q$ -Wert von Monomer  $i$

$e_i$  =  $e$ -Wert von Monomer  $i$

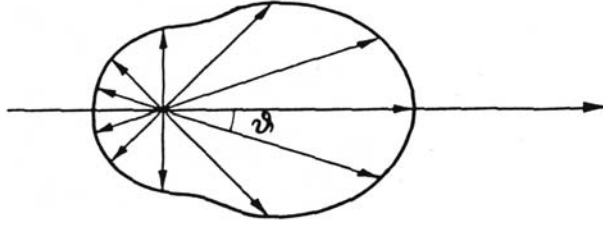
Für Styrol wurde willkürlich  $Q_1 = 1$  und  $e_1 = -0.8$  festgelegt. Das ermöglicht, auf der Basis experimentell ermittelter Copolymerisationsparameter  $Q$ - und  $e$ -Werte für alle weiteren Monomere zu berechnen. Allerdings ist dieses Schema nicht sehr genau, da andere Einflussgrößen wie etwa sterische Effekte oder Lösungsmittel nicht berücksichtigt werden. Für eine Reihe von Monomeren lassen sich aus der Literatur entsprechende  $Q$ - $e$ -Werte oder auch Copolymerisationsparameter ausgewählter Copolymerisationssysteme finden [Brandrup1998, Vollmert1988].

**Literatur:** Lehrbücher der Makromolekularen Chemie, z.B. [Vollmert1988, Elias1996, Tieke1997, Elias1999, Cherdron1999].

## 2.2. Polymercharakterisierung

### 2.2.1. Statische Lichtstreuung (LS)

Fällt ein Lichtstrahl durch eine Lösung, so tritt eine elastische und eine inelastische Lichtstreuung auf. Der elastische Anteil besitzt die gleiche Wellenlänge  $\lambda$  wie die einfallende Strahlung. Aus diesem Anteil lässt sich mit Hilfe der statischen Lichtstreuung das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes  $\overline{M}_w$  gelöster Polymere bestimmen. Ist der Knäueldurchmesser der Polymere größer als der zwanzigste Teil der Wellenlänge, so hängt die Intensität der Streustrahlung  $I_\Theta$  durch intramolekulare, destruktive Interferenz des Streulichts von dem Beobachtungswinkel  $\Theta$  ab (Abbildung 2.3).



**Abbildung 2.3.:** Polardiagramm der Streulichtintensität  $I_\Theta$  bei verschiedenen Beobachtungswinkeln für Knäueldurchmesser  $> \lambda/20$  [Vollmert1988].

Diese interne Interferenz rührt daher, dass bei großen Molekülen die Streuzentren innerhalb eines Moleküls zum Teil weit voneinander entfernt sind. Es kommt zu winkelabhängigen Gangunterschieden zwischen den von solchen Zentren ausgehenden Strahlen. Grundlage für die Messmethode bildet die DEBYE-ZIMM-Gleichung (2.23), die den Zusammenhang zwischen der reduzierten Streulichtintensität  $R_\Theta$  als Messgröße und dem mittleren Molekulargewicht sowie dem Trägheitsradius  $R_G$  als interessierende Größen aufzeigt.

$$\frac{K \cdot c}{R_\Theta} = \frac{1}{\overline{M}_w} \cdot \left( 1 + \frac{16 \cdot \pi^2 \cdot \langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}}{3 \cdot \lambda^2} \cdot \sin^2 \left( \frac{\Theta}{2} \right) \right) + 2 \cdot A_2 \cdot c \quad (2.23)$$

Mit der Konstanten  $K$ , für die gilt:

$$K = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot n_0^2}{\lambda^4 \cdot N_A} \cdot \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.24)$$

$\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$  = Mittlere quadratische Trägheitsradius

$A_2$  = 2. Virialkoeffizient

$n_0$  = Brechungsindex des Lösungsmittels

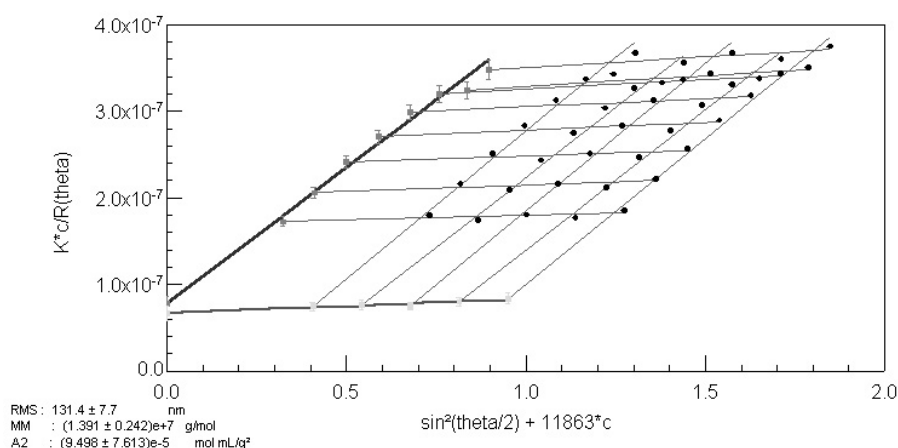
$N_A$  = Avogadrokonstante

$\frac{dn}{dc}$  = Brechungsindexinkrement für das Polymer – Lösungsmittel – System

$\lambda$  = Wellenlänge des einfallenden Lichtes

Zur Auswertung der Messdaten werden im Verfahren nach ZIMM die Werte von  $(K \cdot c)/R_\Theta$  gegen  $(\sin^2(\Theta/2) + k \cdot c)$  aufgetragen. Dabei ist  $k$  eine willkürliche Konstante

zur günstigen Datenauftragung (z. B.  $k = 10^3$ ). Durch doppelte Extrapolation auf  $c = 0$  und  $\Theta = 0$  in einem ZIMM-Diagramm (Abbildung 2.4) werden zwei Geraden erhalten, die die Ordinate in  $1/\overline{M}_w$  schneiden. Aus den Steigungen lassen sich die Werte für  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$  und  $A_2$  ermitteln.



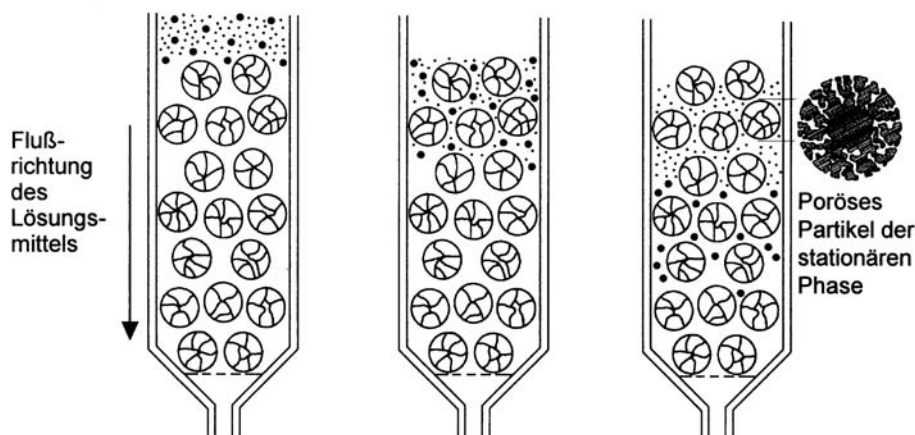
**Abbildung 2.4.:** ZIMM-Diagramm eines Polymethacrylamidosaccharids (PMAAmMI-1) mit  $k = 11863$ .

**Literatur:** Lehrbücher der Makromolekularen Chemie, z.B. [Vollmert1988,Elias1996, Tieke1997, Cherdron1999].

### 2.2.2. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie werden Polymere in Lösung nach der Größe ihres Knäuelvolumens fraktioniert. Daher wird die Methode auch allgemein als „Size Exclusion Chromatography“ (SEC) bezeichnet. Die Trennung erfolgt in einer Säule, die mit kugelförmigen, porösen und hochvernetzten Kunststoffen (z. B. Polystyrol) gefüllt ist. Diese Füllung wird als stationäre Phase und das kontinuierlich durchströmende Lösungsmittel als mobile Phase bezeichnet. Beim Strömen der Polymerlösung durch die Säule verweilen kleinere Moleküle länger in den Poren, während größere Moleküle schneller eluiert werden (Abbildung 2.5).

Die Güte der Fraktionierung hängt von den Eigenschaften der stationären Phase (Porengröße, Porenverteilung, Porenform), der mobilen Phase und dem Lösungsmittel ab. Ein wichtiger Parameter der Säule ist der Molmassenbereich, innerhalb dessen eine Fraktionierung erfolgen kann. Häufig werden mehrere unterschiedliche



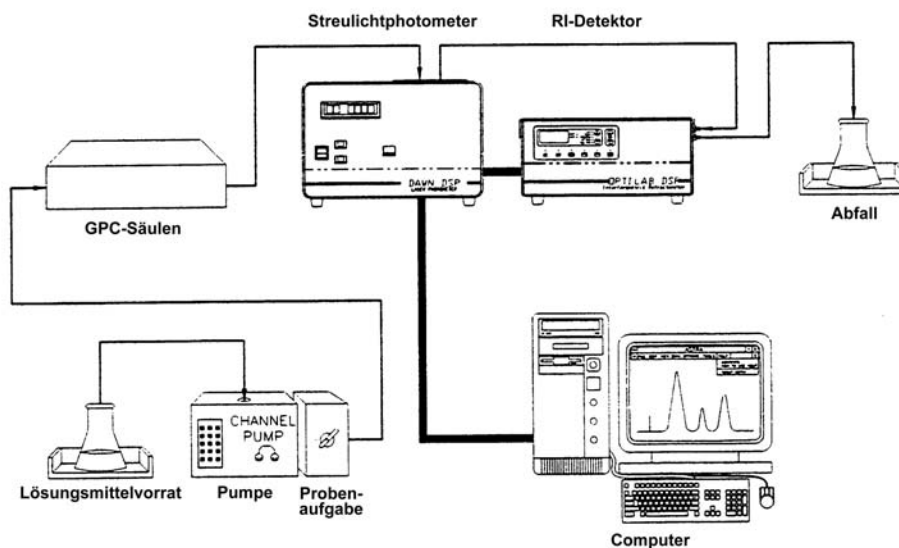
**Abbildung 2.5.:** Schematische Darstellung der Trennung verschieden großer Moleküle an makroporösen Gelen durch GPC [Tieke1997].

Säulen hintereinander geschaltet, um eine Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung über einen möglichst großen Bereich zu ermöglichen. Die Detektion der eluierten Fraktionen erfolgt in der Regel durch Messung des Brechungsindex oder der UV-Absorption des Eluats. Die Gelpermeationschromatographie ist jedoch keine Absolutmethode, sondern setzt eine Kalibrierung mit spezifischen Polymeren enger Molekulargewichtsverteilung für das gegebene Polymer-Lösungsmittel-System voraus [Tieke1997].

### 2.2.3. GPC-LS-Kopplung

Durch die Kopplung von Gelpermeationschromatographie mit Lichtstreuendetektion ist es möglich, neben dem Gewichtsmittel des Molekulargewichtes  $\overline{M}_w$  auch das Zahlenmittel  $\overline{M}_n$  und die Molekulargewichtsverteilung eines Polymeren zu ermitteln. Weitere Vorteile sind der Verzicht auf eine GPC-Kalibrierung für das Polymer-Lösungsmittel-System und auf eine zusätzliche Bestimmung des Brechungsindexinkrementes ( $dn/dc$ ), welche durch den RI-Detektor online erfolgt. Im Gegensatz zur entkoppelten Lichtstreuung (Batch-Verfahren) kann auch auf das Messen einer Konzentrationsreihe verzichtet werden, was die Messzeit erheblich verkürzt. Der Aufbau der hier verwendeten GPC-MALLS-Apparatur (MALLS = Multi Angle Laser Light Scattering) wird in Abbildung 2.6 dargestellt.

Eine GPC-LS-Messung kann nicht nach dem ZIMM-Verfahren ausgewertet werden. Da in jeder eluierten Fraktion eine endliche Massenkonzentration vorliegt, ist eine



**Abbildung 2.6.:** Schematischer Aufbau der GPC-MALLS-Kopplung.

Extrapolation auf  $c = 0$  nicht möglich. Es wird daher für jede Fraktion eine Extrapolation gegen  $\Theta = 0$  durchgeführt unter der Annahme, dass der zweite Summand in Gleichung (2.23) vernachlässigt werden kann (DEBYE-Verfahren) [Lechner1993]. Die entsprechende Summierung der mittleren Molekulargewichte aus allen Fraktionen liefert dann die Werte für  $\overline{M}_w$  und  $\overline{M}_n$  der gelösten Polymere.

#### 2.2.4. Viskosimetrie

Eine wesentliche Eigenschaft von Makromolekülen ist ihre viskositätssteigernde Wirkung in Lösung. Dieser Effekt ist abhängig von der Art des Lösungsmittels, der Art des Polymeren, der Molmasse, der Polymerkonzentration und der Temperatur.

Von EINSTEIN wurde theoretisch abgeleitet, dass die relative Viskosität  $\eta_{rel}$  einer Lösung vom Volumenanteil  $\phi$  der gelösten (kugelförmigen) Teilchen nach Gleichung (2.25) abhängt.

$$\eta_{rel} = 2.5 \cdot \phi + 1 \quad (2.25)$$

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned}\eta &= \text{Viskosität der Polymerlösung} \\ \eta_0 &= \text{Viskosität des Lösungsmittels}\end{aligned}$$

Der Volumenanteil kann in erster Näherung für ein kugelförmig angenommenes Polymerknäuel durch Gleichung (2.27) ausgedrückt werden.

$$\phi = \frac{\text{Volumen der gelösten Polymere}}{\text{Volumen der Lösung}} = \frac{\frac{m}{\varrho_{\text{äqu}}}}{V} = \frac{c}{\varrho_{\text{äqu}}} \quad (2.27)$$

Mit  $\varrho_{\text{äqu}}$  wird die Dichte des leeren Polymerknäuels ohne das eingeschlossene Lösungsmittel bezeichnet,  $m$  ist die Masse der Polymere und  $c$  die Massenkonzentration.

Damit kann die EINSTEIN-Gleichung (2.25) umgeformt werden zu:

$$\eta_{rel} = 2.5 \cdot \frac{c}{\varrho_{\text{äqu}}} + 1 \quad (2.28)$$

Durch Einführen der spezifischen Viskosität  $\eta_{sp}$  nach Gleichung (2.29) erhält man für stark verdünnte Lösungen ( $c \rightarrow 0$ ) die Definition (2.30) des STAUDINGER-Index  $[\eta]$ .

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (2.29)$$

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_{c \rightarrow 0} = [\eta] = \frac{2.5}{\varrho_{\text{äqu}}} \quad (2.30)$$

Im Bereich kleiner Konzentrationen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen  $\eta_{sp}/c$  und  $c$ , der in empirischen Potenz-Gleichungen dargestellt werden kann. Eine dieser Gleichungen wurde von HUGGINS abgeleitet:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad (2.31)$$



Auftragen der linken Seite gegen die Konzentration führt durch lineare Regression zum STAUDINGER-Index und zur HUGGINS-Konstante  $k_H$  als charakteristische Größen des Polymeren.

Für die Dichte eines kugelförmig gedachten Knäuels der Masse  $m$ , des Radius  $r$  und des Volumens  $v$  gilt:

$$\varrho_{\text{äqu}} = \frac{m}{v} = \frac{M}{4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot N_A} \quad (2.32)$$

Gleichung (2.30) kann mit Gleichung (2.32) so umgeformt werden, dass eine Beziehung zwischen dem STAUDINGER-Index und dem einer Kugel äquivalenten Radius  $R_\eta$  des Polymerknäuels gezeigt wird:

$$R_\eta = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot [\eta] \cdot M}{10 \cdot \pi \cdot N_A}} \quad (2.33)$$

Dadurch kann bei Kenntnis des Molekulargewichtes  $M$  der gelösten Polymere auch der hydrodynamische Radius  $R_\eta$  berechnet werden.

Die Viskosimetrie ist eine einfache und relativ schnelle Methode, um das mittlere Molekulargewicht von Makromolekülen zu ermitteln. Dazu wird die Korrelation zwischen dem STAUDINGER-Index und dem Molekulargewicht herangezogen, welche in der KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung (2.34) beschrieben wird. Die Konstanten  $K_{[\eta]}$  und  $a$  besitzen für jeden Polymertyp andere Werte und müssen zuvor mit Hilfe einer unabhängigen Methode zur Molekulargewichtsbestimmung, wie zum Beispiel der Lichtstreuung, ermittelt werden.

$$[\eta] = K_{[\eta]} \cdot M^a \quad (2.34)$$

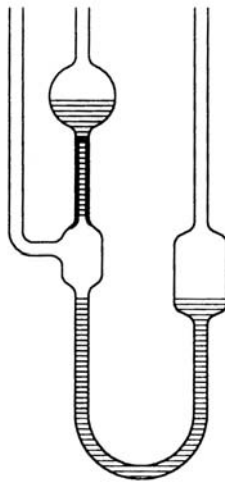
Auf die KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung wird in Kapitel 2.4 über die hydrodynamischen Eigenschaften von Polymerlösungen noch genauer eingegangen.

Die Viskositätsmessungen werden mit Hilfe eines UBBELOHDE-Viskosimeters durchgeführt (Abbildung 2.7). Dabei lässt sich aus den Durchflusszeiten der Polymerlösungen und dem reinen Lösungsmittel nach Gleichung (2.35) die spezifische Viskosität berechnen.

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2.35)$$

$t$  = Durchflusszeit der Polymerlösung

$t_0$  = Durchflusszeit des Lösungsmittels



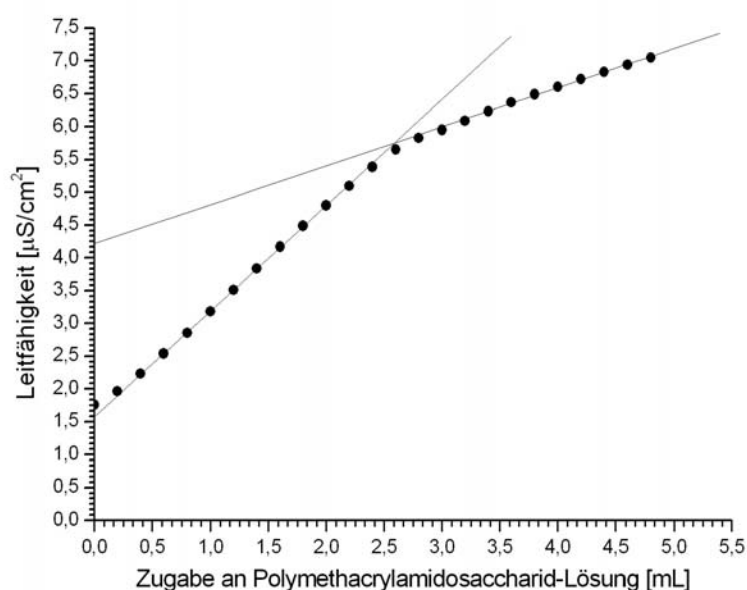
**Abbildung 2.7.:** Schematische Darstellung eines UBBELOHDE-Viskosimeters [Tieke1997].

**Literatur:** Lehrbücher der Makromolekularen Chemie, z.B. [Vollmert1988, Elias1996, Tieke1997, Cherdron1999].

### 2.2.5. Polyelektrolyttitration

Mit Hilfe der Polyelektrolyttitration lässt sich die Zahl ionischer Gruppen in einem Polyelektrolytmolekül ermitteln. Dabei wird der Effekt genutzt, dass Polyelektrolyte in Lösung durch Zugabe von Polymeren mit entgegengesetzten Ladungen stöchiometrisch zu unlöslichen, sogenannten Simplexen komplexieren [Philipp1982, Roempp1992, Dautzenberg1994, Dragan1996]. Durch das Ausfallen dieser Komplexe werden die Gegenanionen und Gegenkationen beider beteiligter Polyelektrolyttypen freigesetzt, wodurch die Leitfähigkeit der Lösung ansteigt. Wird die gemessene Leitfähigkeit zum Beispiel einer Lösung mit Polykationen gegen die Zugabe gelöster

Polyanionen aufgetragen, so lässt sich der Punkt, an dem die Ladungen der Polyelektrolyte abgesättigt sind, ermitteln. An diesem Punkt erfährt der Leitfähigkeitsverlauf einen Knick und die Leitfähigkeit steigt bei weiterer Zugabe nicht mehr so steil an (Abbildung 2.8). Ist die Ladungsdichte einer der beteiligten Polyelektrolyte bekannt, so kann aus dem Sättigungspunkt die Zahl der Ladungen des entgegengesetzt geladenen Polymeren berechnet werden.



**Abbildung 2.8.:** Auswertung der Polyelektrolyttitration eines sulfatierten Polymethacrylamidosaccharids (**PMAAmMI-S3**) mit **PDADMAC**-Lösung als Vorlage.

Für die Bestimmung anionischer Polyelektrolyte hat sich die Titration mit Polydiallyldimethylammoniumchlorid (**PDADMAC**) als optimal erwiesen. Das kationisch geladene Polymer ist über einen großen  $pH$ -Bereich vollständig dissoziiert und weist eine regelmäßige Molekülstruktur auf (Abbildung 2.9).

Neben der hier vorgestellten konduktometrischen Messung existieren weitere Methoden, den Sättigungspunkt bei der Polyelektrolyttitration zu ermitteln, wie zum Beispiel mit Hilfe von Fluoreszenz Indikatoren, ionenselektiven Elektroden oder über Trübungstitration [Tanaka1993A, Dautzenberg1994].

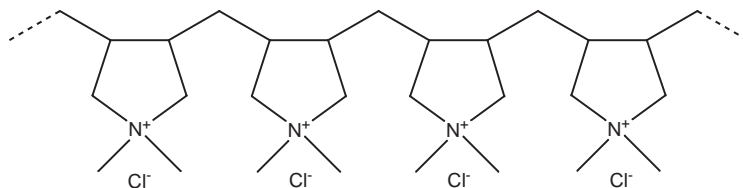
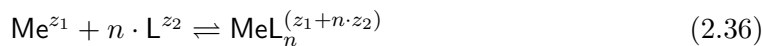


Abbildung 2.9.: Struktur von Polydiallyldimethylammoniumchlorid.

### 2.2.6. Komplexierungseigenschaften durch ionenselektive Titration

Viele Polyelektrolyte vermögen Metallionen in Lösung durch Bildung von Komplexen zu binden. Diese Eigenschaft wird vor allem in Waschmittelzusätzen ausgenutzt, wo die Polymere zum Sequestrieren härtebildender Calcium- und Magnesiumionen aus dem Schmutz und Wasser eingesetzt werden [Schaffer1979, Showell1998].

Komplexierer bilden mit Metallionen in einer Gleichgewichtsreaktion (2.36) Komplexverbindungen. Dabei werden stufenweise die Liganden des Komplexierers an das Zentralatom angelagert.



Me = Metallion

L = Ligand

$z_i$  = Ladungszahl von  $i$

Für die Reaktion lässt sich das Massenwirkungsgesetz (2.37) mit der Komplexbildungskonstante  $K_n$  formulieren.

$$K_n = \frac{[\text{MeL}_n^{(z_1+n \cdot z_2)}]}{[\text{Me}^{z_1}] \cdot [\text{L}^{z_2}]^n} \quad (2.37)$$

Die Komplexbildungskonstante ist ein Maß für die Bindungsstärke der Komplexverbindung. Je größer  $K_n$  ist, desto weiter ist das Gleichgewicht (2.36) auf die rechte Seite verschoben und desto beständiger ist die Komplexverbindung. Als ein Beispiel für gute Komplexierer sei Ethylendiamintetraacetat (**EDTA**) genannt, das mit

$\text{Ca}^{2+}$  in einer 1 : 1 Stöchiometrie stabile Chelatkomplexe bildet. Diese Reaktion wird zum Beispiel zur titrimetrischen Bestimmung von Calciumionen ausgenutzt [Holleman1985].

Für Polyelektrolyte, die wie in dieser Arbeit bezüglich ihres Calciumbindevermögens untersucht werden, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, anstelle der Komplexbildungskonstante die Calciumbindungszahl  $K_B$  nach Gleichung (2.38) einzuführen [Schaffer1979].

$$K_B = \frac{[\text{Ca}^{2+}_{\text{gebunden}}]}{[\text{Ca}^{2+}_{\text{frei}}] \cdot [\text{CO}_2^{-}_{\text{gesamt}}]} = \frac{[\text{Ca}^{2+}_{\text{gesamt}}] - [\text{Ca}^{2+}_{\text{frei}}]}{[\text{Ca}^{2+}_{\text{frei}}] \cdot [\text{CO}_2^{-}_{\text{gesamt}}]} \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}_{\text{gebunden, frei, gesamt}}] &= \text{Konzentration der gebundenen, freien} \\ &\quad \text{bzw. aller Calciumionen} \\ [\text{CO}_2^{-}_{\text{gesamt}}] &= \text{Konzentration aller Carboxylatgruppen} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Auf diese Weise wird berücksichtigt, dass der exakte Aufbau der bei der Sequestrierreaktion entstandenen Verbindung nicht bekannt ist. Dadurch ist die Kenntnis der Komplexstöchiometrie nicht notwendig. Für die Bindungszahl gilt, dass  $K_B$  unabhängig von der Konzentration der gebundenen Metallionen ist, sofern das Verhältnis  $[\text{CO}_2^{-}_{\text{gesamt}}]/[\text{Ca}^{2+}_{\text{gebunden}}]$  größer als 10 ist [Schoenfeldt1968].

Wesentliche Faktoren für die Komplexiereigüte von Polyelektrolyten sind die Säurestärke der anionischen Gruppe, die Konfiguration und die Möglichkeit, Überstrukturen auszubilden. So weisen zum Beispiel stark saure Polysulfate aufgrund ihrer vollständigen Dissoziation eine wesentlich geringere Neigung zur Komplexierung auf als Polycarboxylate [Schaffer1979]. Ebenso konnte gezeigt werden, dass durch oxidative Ringspaltung von Mono-, Di- und Polysacchariden erzeugte Elektrolyte mit der Konstitution  $^{-}\text{OOCCHOCHCOO}^{-}$  aufgrund ihrer sterischen Anordnung gute Calcium-Komplexiereigenschaften besitzen [VanBekkum1983, VanBekkum1989, VanBekkum1994]. Desweiteren bildet oxidierte Stärke stabilere Calcium-Komplexe als andere oxidierte Polysaccharide wie Cellulose, Dextran oder Alginat. Dieser Befund wird auf die Ausbildung von Helices zurückgeführt, die die Calciumionen einschließen können [VanBekkum1985]. Durch die Untersuchungen des Komplexierungsvermögens von Polyelektrolyten können demnach, wenn auch nur eingeschränkt, Rück-

schlüsse auf die Struktur der Polymere und die Verfügbarkeit der anionischen Gruppen zur Komplexierung in Lösung gezogen werden.

Mit Hilfe ionenselektiver Elektroden ist es möglich, die Konzentration „freier“ Calciumionen in der Lösung direkt und selektiv zu bestimmen. Solche Elektroden sind elektrische Halbzellen, bei denen an der Phasengrenze zwischen einem elektrochemisch aktiven Elektrodenmaterial und der Messlösung eine elektrische Spannung auftritt, die vorwiegend von der Aktivität der interessierenden Ionenart abhängig ist. Während der Messung müssen stets die gleichen Bedingungen vorherrschen, das heißt konstante Ionenstärke der Lösung, *pH*-Wert, Anordnung und Eintauchtiefe der Zellen, Rührgeschwindigkeit und Temperatur. Um Wechselwirkungen der Elektrode mit Wasserstoffionen auszuschließen, sollte in einem alkalisch gepuffertem Medium gearbeitet werden. Desweiteren ist ein ständiges Durchspülen mit Stickstoff von Vorteil, um eine Reaktion zwischen den Calciumionen und Kohlenstoffdioxid aus der Umgebungsluft zu verhindern [Craggs1979].

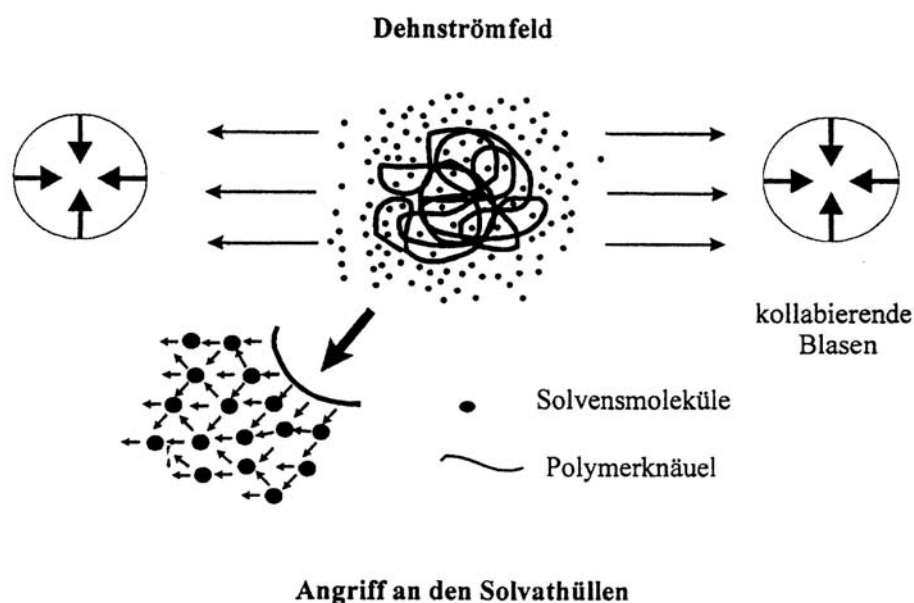
## 2.3. Ultraschalldegradation

Die Degradation langkettiger Polymere mittels Ultraschall ist eine einfache und effektive Methode, gezielt homologe Reihen chemisch und strukturell identischer Polymere mit unterschiedlichem Molekulargewicht zu erhalten.

Die Wirkung des Ultraschalls beruht auf dem Prinzip der Kavitation. Durch Eintrag von Schallwellen in eine Lösung werden lokale Druckunterschiede erzeugt, die zum Verdampfen des Lösungsmittels führen. Dadurch werden Gasblasen mit Durchmessern von bis zu 100  $\mu\text{m}$  gebildet, die in weniger als einer Mikrosekunde implodieren. Die Folge sind Temperaturen von bis 5 500 °C [Suslick1989]. In der Lösung befindliche Polymere werden unter den Bedingungen nahe dem Kettenschwerpunkt zu Makroradikalen zerrissen [Thomas1959, Freifelder1962, Basedow1977].

Der Mechanismus der Ultraschalldegradation konnte bisher noch nicht eindeutig geklärt werden. Die meisten Autoren gehen in ihren Untersuchungen davon aus, dass kein direktes Einwirken der Schallwellen auf die Polymerkette die Ursache ist. Vielmehr werden Scherkräfte, die in unmittelbarer Nähe der Kavitation gebildet werden, für den Kettenbruch verantwortlich gemacht. Einige Forscher vermuten, dass durch das Kollabieren der Blasen ein Strömungsfeld erzeugt wird, in dem Segmente der Polymerketten je nach ihrer Lage unterschiedlich stark beeinflusst werden. Das

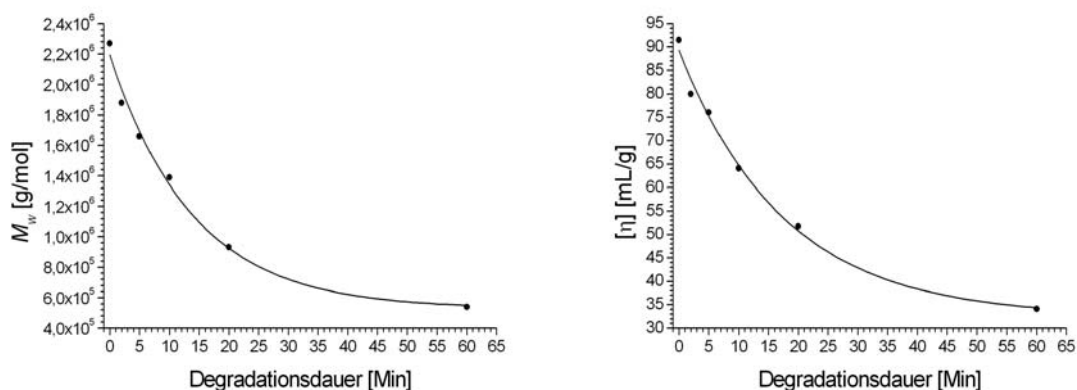
führt innerhalb des Polymers zu Belastungen, die einen Bruch hervorrufen [Thomas1959, Okuyama1963]. Als weitere Ursache werden Druckwellen diskutiert, die durch die Kavitationen erzeugt werden. Dadurch werden für einen kurzen Zeitraum, der unterhalb der Relaxationszeit der Makromoleküle liegt, die Polymere einer Scherbeanspruchung ausgesetzt, welche im Zentrum der Kette am größten ist [Gooberman1960]. Eine Zusammenfassung der in der Literatur vorgestellten Mechanismen findet sich in einer Übersicht von BASEDOW und EBERT [Basedow1977]. Neuere Untersuchungen von KULICKE et. al. lassen darauf schließen, dass Dehnströmfelder, denen die Polymere ausgesetzt werden, und keine Scherkräfte für den Kettenbruch verantwortlich sind [Kulicke1993, Kulicke2000]. Die Dehnströmungen werden durch kollabierende Blasen erzeugt. Wie ODELL et. al. zeigen konnten, werden Makromoleküle in solchen Feldern so weit gedehnt, dass sie im Kettenschwerpunkt zerreißen [Odell1990]. In Abbildung 2.10 wird dieser Mechanismus schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.10.:** Polymerdegradation in einem durch Kavitation hervorgerufenen Dehnströmfeld [Schittenhelm2000].

Bei der Ultraschalldegradation wird eine exponentielle Abnahme des Molekulargewichtes mit zunehmender Beschallungszeit beobachtet (Abbildung 2.11). Dabei ist die Abbaugeschwindigkeit von dem Molekulargewicht abhängig. Große Makromoleküle werden schneller degradiert als kleine, da sie einen größeren Fließwiderstand bieten, so dass die im Dehnströmfeld aufgebauten Kräfte besser akkumuliert werden können [Schittenhelm2000]. Die Degradationsrate nimmt also mit steigendem

Ausgangspolymerisationsgrad zu [Marx1997]. Wird eine bestimmte Kettenlänge erreicht, so reichen die Kräfte nicht mehr aus, um die Makromoleküle weiter zu zerreißen. Für jede Ultraschalldegradation existiert somit ein unteres Grenzmolekulargewicht, dass vom Ultraschallfeld und der Molekülstruktur in Lösung abhängig ist.



**Abbildung 2.11.:** Verlauf des mittleren Molekulargewichtes und des STAUDINGER-Index eines carboxymethylierten Polymethacrylamidosaccharids (**PMAAmLI-C1**) während der Ultraschalldegradation.

In zahlreichen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die chemische Struktur der Makromoleküle durch die Ultraschallbehandlung nicht verändert wird [Tabata1981, Malhotra1982, Yanaki1983, Kulicke1993, Garcia1997]. Es werden weder voluminöse Seitengruppen abgespalten noch wird die Tertiärstruktur der Makromoleküle signifikant verändert. Ebenso tritt keine Depolymerisation zu Oligomeren oder Monomeren auf. So konnten zum Beispiel TABATA et. al. bei der Degradation des Polysaccharides Schizophyllan feststellen, dass weder die strukturellen Eigenschaften noch die Antitumor-Aktivität beeinträchtigt wird [Tabata1981]. KULICKE und seine Mitarbeiter wiesen durch NMR-Untersuchungen nach, dass bei der Ultraschallbehandlung von Xanthan zwar die Kettenlänge verkleinert wird, die Trisaccharid-Seitengruppen allerdings nicht abgespalten werden [Kulicke1993]. Durch die Kettenverkleinerung kann die Auflösung und somit die Aussagekraft der NMR-Spektren erheblich verbessert werden. Die Veränderung der Polydispersität der Polymere bei der Degradation ist von dem Ausgangspolymer abhängig. Liegt eine polydisperse Substanz vor, so nimmt die Polydispersität leicht ab [Yanaki1983, Price1993, Kulicke2000, Schittenhelm2000]. Bei monodispersen Polymeren hingegen durchläuft



die Uneinheitlichkeit ein Maximum [Koda1994].

Trotz der geringen Veränderung der Polydispersität konnte gezeigt werden, dass die Ultraschalldegradation im Gegensatz zu thermischen Verfahren zu definierten, homologen Polymerreihen führt und somit zur Erstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen gut geeignet ist [Schittenhelm2000].

## 2.4. Hydrodynamische Eigenschaften

Gelöste Makromoleküle sind von einer Solvathülle aus Lösungsmittelmolekülen umgeben. Ein Teil der Lösungsmittelmoleküle ist über elektrostatische oder VAN DER WAALSche Wechselwirkungen an das Polymer gebunden („inhärente Solvation“). Andere Lösungsmittelmoleküle befinden sich in Hohlräumen innerhalb des Makromoleküls („trapped“ (gefangene) Moleküle). Da sich das Makromolekül und die Solvathülle mit der gleichen Geschwindigkeit bewegen, können sie als Einheit („hydrodynamisches Teilchen“) aufgefasst werden [Lechner1993]. Handelt es sich um flexible, lineare Polymere, so nehmen sie die Form eines Knäuels an. Dabei wird die Knäuelform durch thermische Bewegungen ständig verändert und liegt im zeitlichen Mittel als ein bohnenförmiges Ellipsoid vor [Kulicke1986].

Mit Hilfe der Viskosimetrie und der Lichtstreuung können die hydrodynamischen Eigenschaften unterschiedlicher Polymere charakterisiert und Rückschlüsse auf die Knäuelform gezogen werden. Dabei ist der Zusammenhang zwischen dem STAUDINGER-Index und dem Molekulargewicht durch die KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung (2.40) gegeben.

$$[\eta] = K_{[\eta]} \cdot M^a \quad (2.40)$$

Der Exponent  $a$  hängt von der Form der gelösten Makromoleküle ab. Er kann, je nach Knäuelaufweitung, Werte zwischen 0 und 2 annehmen. Für  $a = 0$  etwa liegt eine kompakte, starre Kugel vor. Im Bereich von  $a = 0.5$  und 1 ist das Knäuel mehr oder weniger mit Lösungsmittelmolekülen durchspült und somit aufgeweitet. Ist  $a = 2$ , so besteht eine maximale Aufweitung und die Polymere werden in Form starrer Stäbchen gelöst [Kulicke1986].

Ein ähnlicher Zusammenhang lässt sich auch zwischen dem Trägheitsradius  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ ,

der mittels statischer Lichtstreuung ermittelt werden kann, und dem Molekulargewicht aufstellen:

$$\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2} = K_{R_G} \cdot M^{\nu_{R_G}} \quad (2.41)$$

Auch hier lässt der Exponent  $\nu_{R_G}$  Rückschlüsse auf die Knäuelaufweitung zu. Die beiden Beziehungen können ineinander überführt werden. Dabei gilt nach der FOX-FLORY-Theorie für die Exponenten folgender Zusammenhang [Elias1999]:

$$a = 3 \cdot \nu_{R_G} - 1 \quad (2.42)$$

In Tabelle 2.1 sind die verschiedenen Werte und ihre Interpretationen bezüglich der Knäuelform zusammengefasst.

**Tabelle 2.1.:** Exponenten der KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung, der  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $M$ -Beziehung und ihre Deutung bezüglich der Knäuelform.

Lösungsstruktur	$a$	$\nu_{R_G}$
kompakte Kugel	0	0.333
undurchspültes Knäuel im $\Theta$ -Zustand	0.5	0.5
teilweise durchspültes Knäuel	0.5 ... 1	0.5 ... 0.67
vollständig durchspültes Knäuel	1	0.67
semiflexibles Stäbchen	1 ... 2	0.67 ... 1
starres Stäbchen	2	1

Die Exponenten und Konstanten der Gleichungen (2.40) und (2.41) lassen sich für verschiedene Polymere durch Lichtstreu- und Viskosimetriemessungen homologer Reihen mit unterschiedlichen Molekulargewichten ermitteln. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Beziehungen theoretisch nur mit Hilfe monodisperser Proben ermittelt werden können. Liegt hingegen eine Molekulargewichtsverteilung vor, so können die experimentell ermittelten Werte durch eine Korrektur in die entsprechenden Beziehungen überführt werden [Brandrup1998]. Eine solche Korrektur ist nur mit Kenntnis der Polydispersität der untersuchten Proben möglich. Die Polydispersität einer Probe kann durch GPC-Messungen mit einer ausreichenden Trennleistung der verwendeten Säulen bestimmt werden (Kapitel 2.2.2).

Die Beziehungen (2.40) und (2.41) werden durch Logarithmieren zu den Gleichungen (2.43) und (2.44) umgeformt.

$$\log[\eta] = \log K_{[\eta]} + a \cdot \log \overline{M}_w \quad (2.43)$$

$$\log \langle R_G^2 \rangle_z^{1/2} = \log K_{R_G} + \nu_{R_G} \cdot \log \overline{M}_w \quad (2.44)$$

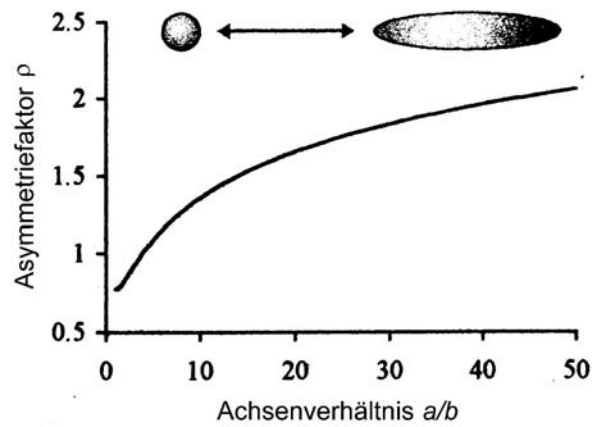
Durch Auftragen von  $\log[\eta]$  bzw.  $\log \langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$  gegen das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $\overline{M}_w$  aus Lichtstreuemessungen werden mittels linearer Regression die jeweiligen Exponenten und Konstanten der Beziehungen berechnet.

Eine weitere Möglichkeit, die hydrodynamischen Eigenschaften gelöster Makromoleküle zu untersuchen, besteht im Vergleich des hydrodynamischen Radius  $R_H$  mit dem mittleren Trägheitsradius  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ . Der hydrodynamische Radius ist aus Sedimentationsmessungen, dynamischer Lichtstreuung oder auch Viskosimetriemessungen zugänglich [Guttman1982, Vollmert1988, Kulicke1997]. In der vorliegenden Arbeit wird dazu die Viskosimetrie herangezogen. Der hydrodynamische Radius  $R_H = R_\eta$  lässt sich damit nach Gleichung (2.33) (Kapitel 2.2.4) bestimmen. Er kann als der Radius kugelförmiger Teilchen angesehen werden, die in Lösung die gleiche viskositätssteigernde Wirkung aufzeigen wie die zu untersuchenden Polymere. Da das reale Polymerknäuel nicht kugelförmig ist, unterscheiden sich  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$  und  $R_H$  in der Regel voneinander. Liegt das Polymer etwa als längliches Ellipsoid mit dem Achsenverhältnis  $a/b$  vor, so gilt, wie Sedimentationsmessungen mit kleinen Modellzylinder zeigten,  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2} > R_H$  [Vollmert1988]. Die Kombination beider Radien nach Gleichung (2.45) ermöglicht mit der Einführung des Asymmetriefaktors  $\rho$  einen Einblick in die Struktur der gelösten Polymere [Schmidt1981, Guttman1982, Kato1984, Vollmert1988, Nordmeier1993, Kulicke1997]. Er kann als ein Maß für die Abweichung von der Kugelform aufgefasst werden.

$$\rho = \frac{\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}}{R_H} \quad (2.45)$$

Die Werte für  $\rho$  variieren von 0.78 für eine ideale homogene Kugel bis  $> 2$  für stark geweitete Knäuel und Ellipsoide. Abbildung 2.12 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen dem Asymmetriefaktor und der Knäuelform auf der Ba-

sis mathematischer Berechnungen sowie von Versuchen mit Modellzylindern [Vollmert1988, Kulicke1997].



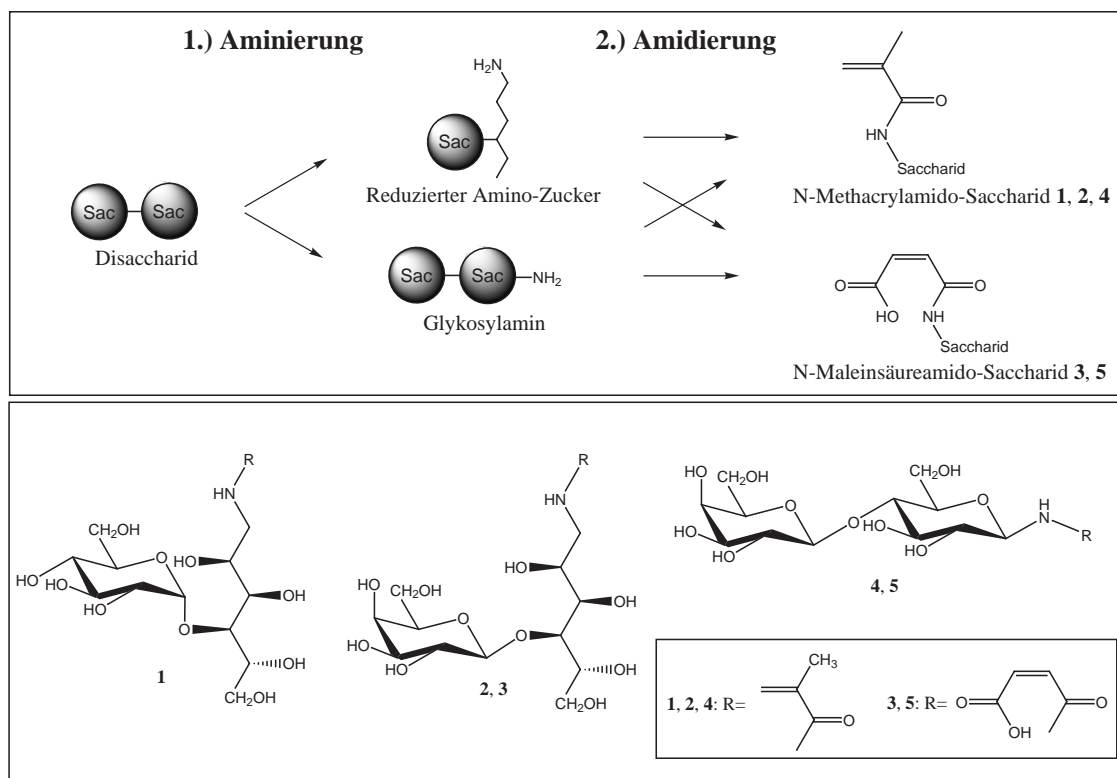
**Abbildung 2.12.:** Abhängigkeit des Asymmetriefaktors  $\rho$  von dem Achsenverhältnis  $a/b$  und den entsprechenden geometrischen Knäuelformen [Kulicke1997].

## 3. Monomersynthese

Die Synthese der Vinylsaccharidmonomere dieser Arbeit lässt sich allgemein in zwei Schritte einteilen. Zunächst wird der Zucker als Ausgangsstoff selektiv in ein Deoxy-amino-saccharid umgewandelt. Anschließend wird die Aminogruppe mit einem ungesättigten Carbonsäurederivat (Anhydrid, Halogenid) zum polymerisierbaren Amid umgesetzt. Durch diese Strategie kann zum einen auf aufwendige Schutzgruppen verzichtet werden. Zum anderen wird auf dem Syntheseweg über das nukleophile Amin eine hohe Selektivität erreicht. So wurden in NMR-Untersuchungen keine Umsetzungen des Säurederivats in Nebenreaktionen mit den freien Hydroxylgruppen des Zuckers festgestellt. Ebenso weist die Amidbindung eine hohe chemische Stabilität auf.

Die Wahl der Zucker fiel auf die Disaccharide D-(+)-Lactose und D-(+)-Maltose. Sie besitzen beide reduzierende Eigenschaften und können entsprechend leicht in Amino-saccharide umgewandelt werden. Außerdem gehören sie zu den kostengünstigsten Zuckern und weisen eine hohe Verfügbarkeit auf. Die Umsetzung zu Aminen erfolgte auf zwei unterschiedliche Arten. Die reduktive Aminierung als erste Möglichkeit wurde im Zusammenhang mit der Synthese von Vinylsacchariden schon oft angewendet [Herzog1985, Klein1987, Haji1988, Klein1990, Kowalczyk1991, Guderjahn1995, Hollmann2001, Koblitz2001, Wiegand2003]. Sie führt zu einer Öffnung der Ringstruktur am reduzierenden Teil des Saccharids. Der zweite Weg ist die Synthese von Glykosylaminen, die ähnlich der FISCHER-Glykosylierung verläuft. Glykosylamine sind zwar seit langem bekannt, wurden jedoch zur Herstellung von Polyvinylsacchariden bisher nur wenig untersucht [Kallin1989, Roy1990]. In ihnen bleibt die geschlossene Ringstruktur erhalten, wodurch sie sich signifikant von den reduktiv aminierten Zuckern unterscheiden. Die Amidierung, als der letzte Schritt der Monomersynthese, erfolgte in dieser Arbeit mit zwei Säureanhydriden. Während die Umsetzung mit Methacrylsäureanhydrid zu Methacrylamido-1-deoxy-sacchariden bereits

bekannt ist, führte die Reaktion mit Maleinsäureanhydrid zu einer neuen Klasse polymerisierbarer Kohlenhydrate. Die gesamte Synthesestrategie (Abbildung 3.1) brachte durch Variation der Zuckerkomponente, der Aminsynthese und der Vinylkomponente eine Auswahl unterschiedlicher Monomere hervor.



**Abbildung 3.1.:** Schematische Übersicht der Monomersynthese und der hergestellten Monomere (**1**: N-Methacrylamido-1-deoxy-maltitol (**MAAmMI**), **2**: N-Methacrylamido-1-deoxy-lactitol (**MAAmLI**), **3**: N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol (**MSAmLI**), **4**: N-Methacrylamido-1-deoxy-lactose (**MAAmLs**), **5**: N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactose (**MSAmLs**)).

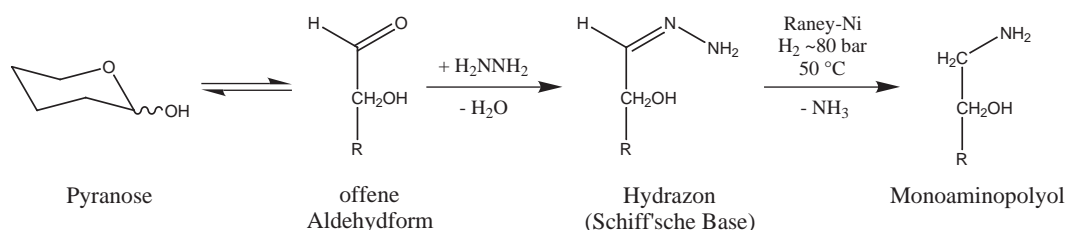
## 3.1. Synthese der Zuckeramine

### 3.1.1. Reduktive Aminierung

Die reduktive Aminierung ist eine effektive Methode, reduzierende Kohlenhydrate selektiv in Deoxy-amino Zucker zu überführen. In dieser Eigenschaft wurde sie

bereits 1935 von FLINT und SALZBERG eingesetzt, um unter anderem Glucose über einen Nickelkatalysator unter Wasserstoffdruck zu Glucamin umzusetzen [Flint-1935A, Flint1935B]. LEMIEUX gelang 1958 die Herstellung aminierter Disaccharide, indem er Maltose mit Hydrazin umsetzte [Lemieux1958A, Lemieux1958B]. Ein kommerzielles Verfahren zur Herstellung alkylierter Zuckeramine als Rohstoffe für Waschmittel und Kosmetika wurde von der HÜLS AG entwickelt [Kelkenberg1988, Kelkenberg1990].

Der Mechanismus lässt sich in zwei Stufen unterteilen (Abbildung 3.2). Im ersten Schritt erfolgt eine nucleophile Addition des Amins an der Carbonylgruppe des in der offenkettigen Form vorliegenden Zuckers. Die anschließende Kondensation führt zur SCHIFF'schen Base. Der Mechanismus über die offenkettige Form ist jedoch nicht gesichert. Denkbar wäre auch ein nucleophiler Angriff auf das anomere Kohlenstoffatom des cyclischen Acetals [Schuettenhelm1995]. Im zweiten Schritt wird die SCHIFF'sche Base in einer heterogen katalysierten Reaktion in Gegenwart von Wasserstoff zum Amin reduziert. Die Hydrierung wird im allgemeinen mit RANEY-Nickel, Platin oder Palladium durchgeführt. Ein großes Problem bei der Reduktion stellt das Katalysatorfouling mit Produkten aus der MAILLARD-Reaktion und des alkalischen Zuckerabbaus zu sogenannten Braunprodukten dar. Neue Untersuchungen zeigten, dass ein Aktivkohle getragener Palladium-Katalysator wesentlich geringeres Desaktivierungsverhalten aufweist als ein herkömmlicher Nickel-Katalysator [Vogel2001].



**Abbildung 3.2.:** Mechanismus der reduktiven Aminierung mit Hydrazin.

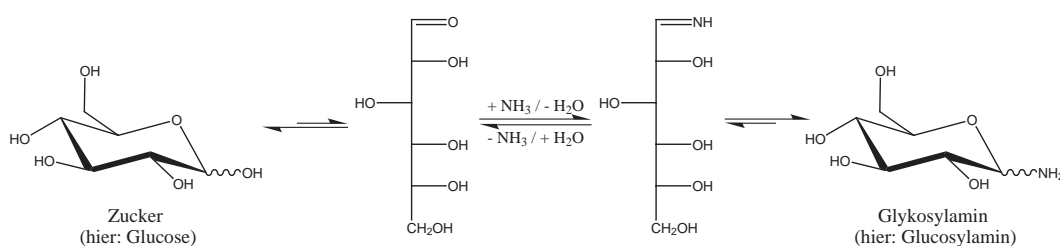
Als Aminierungsmittel wurde in dieser Arbeit Hydrazin verwendet. In früheren Arbeiten wurden neben Hydrazin [Lemieux1958A, Herzog1985] auch Ammoniak [Flint-1935A] und Alkylamine [Kelkenberg1988, Klein1990, Vogel2001, Schuettenhelm1995, Kowalczyk1991] benutzt. Daneben existiert noch ein Niederdruckverfahren mit Benzylamin als Aminierungsmittel zur Herstellung reduktiv aminierter Zucker im Labormaßstab. Die Reduktion erfolgt dabei mittels Natriumboratan und anschließen-

der Hydrierung mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck über einen Aktivkohle getragerten Palladium-Katalysator [Bock1992].

### 3.1.2. Glykosylamine

Glykosylamine entstehen bei der Kondensation von Aldosen oder Ketosen mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen. Dabei wird die glykosidische Hydroxylgruppe durch eine Amingruppe unter Erhalt der Ringstruktur substituiert.

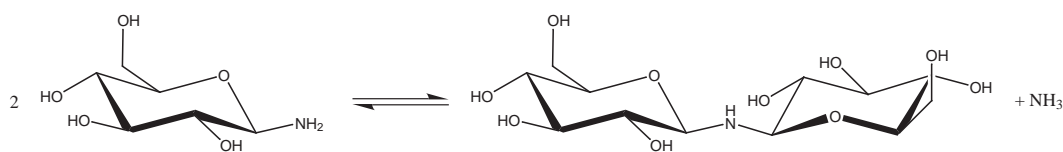
Die Reaktion wurde erstmals 1866 von SCHIFF beschrieben, der herausfand, dass sich Glucose mit Anilin und Toluidin unter Wasserabscheidung zu einer glasartigen Verbindung umsetzen lässt [Schiff1866, Schiff1870]. Seitdem wurden viele Arbeiten zur Herstellung und Untersuchung dieser Substanzklasse veröffentlicht [Ellis1955, Simon1970, Paulsen1980, Lammers1995, Larpent1998]. Der Mechanismus wird in Abbildung 3.3 anhand der Umsetzung von Glucose mit Ammoniak verdeutlicht.



**Abbildung 3.3.:** Umsetzung von Glucose mit Ammoniak.

Im ersten Schritt erfolgt ein nucleophiler Angriff des Amins an der Carbonylgruppe des offenkettigen Zuckers. Es wird unter Wasseraustritt das Imin gebildet, welches in Lösung größtenteils in der Ringstruktur vorliegt. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, erfolgt eine quantitative Umsetzung je nach Basizität oft nur bei einem Überschuss an Amin. Je basischer das Amin ist, desto leichter lässt es sich umsetzen [Simon1970]. Des Weiteren konnten ISBELL et. al. nachweisen, dass primäre Glykosylamine in alkoholischer Lösung im Gleichgewicht mit dimeren Verbindungen, den Diglykosylaminen, stehen (Abbildung 3.4) [Isbell1958]. Ein Überschuss an Ammoniak verschiebt dieses Gleichgewicht auf die Seite des primären Amins, während durch Zugabe von Ammoniumchlorid die Bildung der dimeren Zuckerverbindung verstärkt wird [Paulsen1980]. Die Bildung von Diglykosylaminen kann auch zur Transglykosylierung von Glykosylaminen, das heißt zum Austausch der Amingruppe zwischen zwei Zuckern, ausgenutzt werden [Isbell1958, Hodge1963, Linek1987].





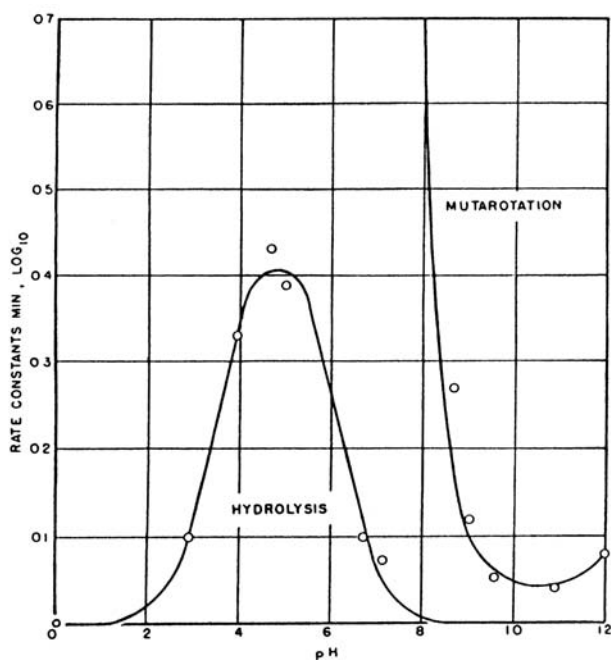
**Abbildung 3.4.:** Gleichgewicht zwischen Glykosylamin und Diglykosylamin in alkoholischer Lösung am Beispiel der Glucose.

Üblicherweise wird die Synthese von Glykosylaminen in Methanol bei erhöhter Temperatur über mehrere Tage durchgeführt. Dabei wird bevorzugt das  $\beta$ -Produkt gebildet. Als Ursache dafür wird neben einem schwachen anomeren Effekt die hohe sterische Beanspruchung nicht zuletzt auch durch das starke Solvationsvermögen der Amingruppe im Vergleich zur substituierten Hydroxylgruppe angenommen [Paulsen1980]. Ein ebenfalls diskutierter inverser anomeren Effekt scheint hingegen nicht zu existieren, wie PERRIN und ARMSTRONG anhand von Untersuchungen der Umsetzung von Glucose mit verschiedenen Aminen vermuteten [Perrin1993].

Glykosylamine weisen in wässriger Lösung nur eine begrenzte Stabilität auf, die stark vom  $pH$ -Wert des Milieus abhängig ist [Ellis1955, Isbell1958, Capon1969, Simon1970, Isbell1980, Paulsen1980, Kallin1989]. Zum Beispiel bleibt das in dieser Arbeit verwendete Lactosylamin nach Untersuchungen von KALLIN et. al. im  $pH$ -Bereich von 8 bis 10 über mehrere Tage in Lösung stabil. Sinkt der  $pH$ -Wert, so steigt die Neigung, zur Lactose zu hydrolysieren. Bei einem  $pH$ -Wert von 5 erfolgt die Zersetzung bereits innerhalb einer Stunde. In stark saurem Milieu (0.5 M Salzsäure) hingegen ist das Lactosylamin aufgrund der Protonierung zum quartären Amin wieder stabil [Kallin1989, Kallin1992]. Neben der Hydrolyse weisen Glykosylamine auch Mutarotation in Lösung auf, die besonders im basischen Bereich beobachtet wird. Der Zusammenhang zwischen dem  $pH$ -Wert und den Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse bzw. Mutarotation wird in Abbildung 3.5 auf Seite 50 am Beispiel von Galactosylamin verdeutlicht.

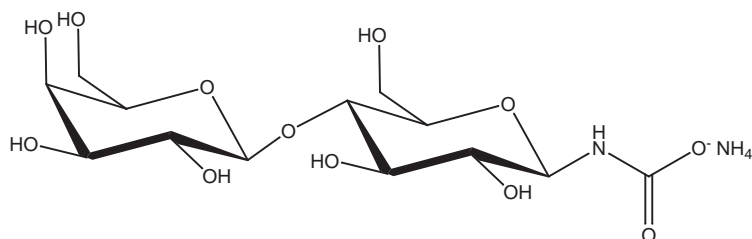
Die Stabilität der Glykosylamine ist wesentlich von der Art desamins abhängig und nur in geringer Weise von der Art des Zuckers. Dabei nimmt die Neigung zur Hydrolyse in der Reihenfolge aliphatische Amine  $\cong$  Aminosäuren und ihre Ester  $>$  aromatische Amine  $>$  Amide  $\cong$  Harnstoffe ab [Paulsen1980].

Die Synthese des Lactosylamins in dieser Arbeit wurde durch Umsetzung von D-Lactose in einer konzentrierten, methanolischen Ammoniaklösung bei 65 °C in einem Autoklaven durchgeführt [Micheel1952, Plusquellec1994]. Bei dieser Temperatur er-



**Abbildung 3.5.:** Geschwindigkeitskonstanten für Hydrolyse und Mutarotation von  $\alpha$ -D-Galactosylamin [Isbell1980].

folgte zum einen noch keine wesentliche Zersetzung unter Bildung von, durch die MAILLARD-Reaktion hervorgerufenen, Braunprodukten. Zum anderen wurde mehr Lactose in Methanol gelöst als es bei niedrigeren Temperaturen der Fall gewesen wäre. Dadurch lag die Reaktionszeit mit ca. drei Tagen in einem akzeptablen Rahmen. Durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie konnte anhand der Kopplungskonstante von H-1 ( $^3J_{1,2} = 8.8 \text{ Hz}$ ) nachgewiesen werden, dass bei der Reaktion ausschließlich das  $\beta$ -Produkt des Lactosylamins gebildet wurde. Diglykosylamine ließen sich nicht nachweisen. Eine alternative Syntheseroute wurde von einigen Arbeitsgruppen publiziert, die ebenfalls zum  $\beta$ -Produkt führte [Kallin1989, Kallin1992, Lubineau1995]. Nach dieser Methode wird Lactose in einer wässrigen Ammoniumhydrogencarbonatlösung umgesetzt. Dabei wird jedoch größtenteils das Carbamat (Abbildung 3.6) gebildet. Erst Eluieren in methanolischer Ammoniaklösung über einen Kationentauscher setzt das Amin frei.

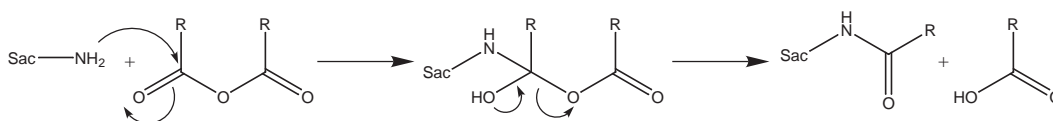


**Abbildung 3.6.:** N-Lactosylammoniumcarbamate, das bei der Umsetzung von Lactose mit wässriger  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -Lösung entsteht.

## 3.2. Amidierung

Die Amidierung zu Methacrylamidosacchariden erfolgte durch Aminolyse der Zuckeramine mit Säureanhydriden. Die Reaktion verläuft im Allgemeinen sehr leicht und ist neben der Umsetzung mit Säurehalogeniden der am häufigsten benutzte Weg zur Darstellung von Säureamiden [Organikum1996].

Der Mechanismus lässt sich als Addition mit anschließender Eliminierung, wie in Abbildung 3.7 verdeutlicht ist, beschreiben.



**Abbildung 3.7.:** Additions-Eliminierungs-Mechanismus zur Aminolyse von Saccharidaminen ( $\text{Sac-NH}_2$ ) mit Säureanhydriden.

Der Additionsschritt besteht aus einem nucleophilen Angriff der Amingruppe an eine der Carbonylfunktionen des Säureanhydrids. Aufgrund der höheren Nucleophilie des Stickstoffs finden Veresterungen von Hydroxylgruppen unter den gewählten Bedingungen nicht statt. Somit ist eine hohe Selektivität gewährleistet, und es kann auf Schutzgruppen verzichtet werden. Der zweite Schritt ist die Eliminierung zum Amid und zur freien Säure. Da die Carbonylaktivität der entstandenen Säure nicht groß genug ist, um ebenfalls umgesetzt zu werden, muss das Säureanhydrid mindestens equimolar eingesetzt werden. Ein Problem dieser Reaktion stellt häufig die Salzbildung aus der entstandenen freien Säure mit nicht umgesetztem Zuckeramin dar. Durch geeignete Reaktionsbedingungen lässt sich diese Umsatzminderung in den meisten Fällen allerdings weitestgehend verhindern. Bei dem alternativen Syntheseweg mittels Säurehalogeniden werden zwangsläufig Salze gebildet, die hinterher

chromatographisch vom Produkt getrennt werden müssen [Koblitz2001].

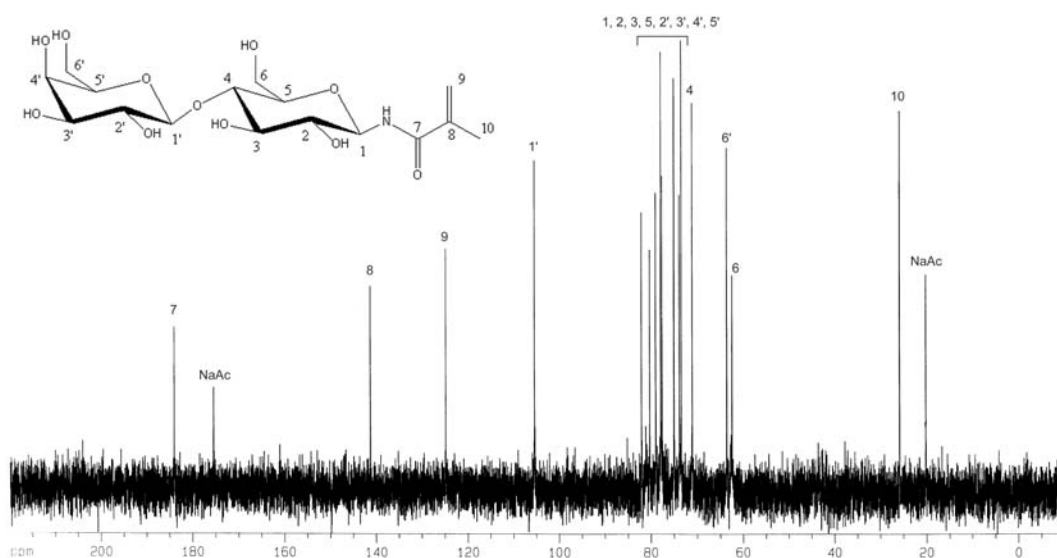
In dieser Arbeit wurden die Anhydride der Methacrylsäure und Maleinsäure zur Amidierung verwendet, wodurch zwei unterschiedliche Klassen an Zuckeramiden für die Polymerisation zur Verfügung standen.

### 3.2.1. Kopplung mit Methacrylsäureanhydrid

Methacrylsäureanhydrid wurde in früheren Arbeiten bereits häufig zur Herstellung von Methacrylamidosacchariden benutzt [Whistler1961, Haji1988, Kowalczyk1991, Guderjahn1995, Wiegand2003]. Analog dazu erfolgten in dieser Arbeit die Umsetzungen mit den reduktiv aminierten Zuckern 1-Amino-1-deoxy-lactitol und -maltitol in Methanol bei Temperaturen unter 0 °C. Bei diesen Temperaturen fand noch keine Reaktion zwischen dem Anhydrid und Methanol statt. Die Bildung von Zuckerammoniumsalzen der Methacrylsäure wurde ebenfalls weitestgehend vermieden. Wahrscheinlich reichte die Säurestärke der freigesetzten Methacrylsäure in Methanol nicht aus, um stöchiometrisch Ammoniumsalze zu bilden. Für beide Zuckertypen konnten daher Ausbeuten an Amid von über 80 % erzielt werden. Die gebildete Methacrylsäure ließ sich durch mehrfaches Fällen in Diethylether-Aceton-Gemischen größtenteils entfernen. HPLC-Untersuchungen der gereinigten Produkte zeigten lediglich geringe Mengen an restlicher Methacrylsäure (< 2 %). Allerdings muss davon ausgegangen werden, dass diese bei der Polymerisation in die Kette mit eingebaut wurde.

Im Gegensatz zu den reduktiv aminierten Zuckern erwies sich Methanol als Lösungsmittel für die Methacryloylierung von Lactosylamin als ungeeignet. Das Amin ist in Methanol nur wenig löslich, so dass keine vollständige Umsetzung erreicht werden konnte. Die Reaktion wurde daher in Wasser bei 0 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist das Säureanhydrid ausreichend lange stabil, ohne sich zur freien Säure zu zersetzen. Der *pH*-Wert wurde während der Reaktion mit Natronlauge auf über 8 gehalten, da Glykosylamine im schwach sauren Milieu instabil sind. Des weiteren wurde so die hohe Nucleophilie der Amingruppe gewährleistet und die Protonierung zur Bildung von Ammoniumsalzen wurde vermieden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Säureanhydrids verlief die Reaktion mit 24 Stunden nur sehr langsam. Die gebildete Methacrylsäure ließ sich durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure und raschem Fällen zunächst in Aceton und anschließend aus methanolischer Lösung in ein Diethylether-Aceton-Gemisch weitestgehend entfernen (< 3 %, HPLC). Anhand des <sup>13</sup>C-NMR in Abbildung 3.8 lässt sich die Bildung dieser neuen Verbindung

verifizieren. Wie auch bei den Methacrylamiden der reaktiv aminierte Disaccharide lagen keine Konformationsisomere durch sterische Hinderung der Rotation der C-N-Bindung vor (Rotamere). Diese werden bei N-Alkyl Saccharidaminen erwartet und anhand eines doppelten Datensatzes im NMR nachgewiesen [Larpent1998]. Ebenso lag das Lactosylamin als reine  $\beta$ -Verbindung vor. Die leichte Verunreinigung durch Natriumacetat (NaAc) konnte hingenommen werden, da das Salz bei der Polymerisation nicht störte.



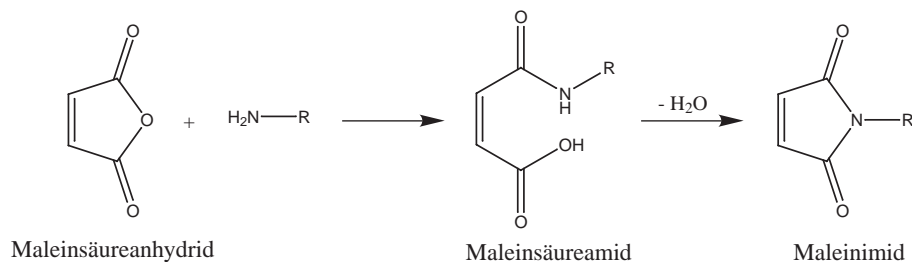
**Abbildung 3.8.:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von N-Methacrylamido-1-deoxy-lactose (MAAmLs).

### 3.2.2. Kopplung mit Maleinsäureanhydrid

Mit Maleinsäureanhydrid stand ein technisches und kostengünstiges Reagenz als Amidierungsedukt zur Verfügung. Im Jahr 1988 wurden schätzungsweise 550 000 Tonnen dieser Chemikalie produziert, in erster Linie zur Herstellung ungesättigter Polyesterharze und zur Modifizierung von Alkydharzen [Roempp1992]. Als Koppelungsreagenz zur Synthese von Polyvinylsacchariden wurde es bisher jedoch noch nicht verwendet.

Die Aminolyse von Maleinsäureanhydrid mit Aminen wird nach den meisten Publikationen in Methanol oder Aceton, oft auch bei höheren Temperaturen, durchgeführt [Mark1964, Renwanz1969, Shirahata1980, Markevich1989]. Die Produkte, die

dabei entstehen, sind Maleinsäureamide. Häufig werden sie durch Erwärmen unter Wasseraustritt zu zyklischen Maleinimiden kondensiert, welche besonders im medizinischen Bereich von großem Interesse sind [Luskin1974, Kratz1997] (Abbildung 3.9).



**Abbildung 3.9.:** Synthese von Maleinsäureamiden mit anschließender Kondensation zum entsprechenden Maleinimid.

Die Umsetzung der Zuckeramine mit Maleinsäureanhydrid in Methanol als Lösungsmittel führte in dieser Arbeit allerdings zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Auf der einen Seite waren die Ausbeuten relativ gering, da die entstandenen Maleinsäureamididosaccharide mit nicht umgesetzten Zuckeraminen unreaktive Ammoniumsalze bildeten. Selbst die Zugabe von Triethylamin, welches die Protonierung der Zuckeramine verhindern sollte, brachte keine nennenswerte Verbesserung. Auf der anderen Seite setzte sich Methanol in einer konkurrierenden Reaktion mit dem Säureanhydrid zum Maleinsäuremonomethylester um. Diese Nebenreaktion trat auch noch bei einer Reaktionsführung mit Temperaturen unterhalb von 0 °C auf.

Wesentlich erfolgreicher verlief die Reaktion in Wasser als Lösungsmittel bei 0 °C. Wasser ist erheblich weniger nucleophil als Alkohole oder Amine. Daher verlief die Hydrolyse des Säureanhydrids zur freien Maleinsäure langsamer als die Aminolyse. Ebenso ist Maleinsäureanhydrid bei niedriger Temperatur nur gering in Wasser löslich. Es wurde dementsprechend von dem hydrophoberen und gleichzeitig nucleophileren Zuckeramin in einer möglicherweise heterogenen Reaktion bedeutend schneller angegriffen als vom Wasser. Die anfängliche Suspension ging somit während der Reaktion langsam in eine klare Lösung über, wodurch der Reaktionsverlauf gut beobachtet werden konnte. Die Salzbildung konnte durch equimolare Zugabe von Mineralbasen wie Natronlauge oder Natriumcarbonat sehr gut verhindert werden. Als Reaktionsprodukt lag demnach das Natriumsalz des Maleinsäureamididosaccharids vor. Auf diese Weise konnten das Lactosamin und das Lactosylamin erfolgreich in ihre Maleinsäureamide überführt werden (**MSAmLi** und **MSAmLs**). Dabei ließ

---

sich Anhand von NMR- und HPLC-Untersuchungen zeigen, dass freie Maleinsäure durch Hydrolyse während der Reaktion nur in geringen Mengen entstanden ist ( $< 2\%$ , HPLC). Wie schon bei den Methacrylamido-Verbindungen können im  $^{13}\text{C}$ -NMR keine Rotamere festgestellt werden.

## 4. Synthesen der Polymethacrylamidosaccharide

### 4.1. Homopolymerisation

Durch Polymerisation der Methacrylamidosaccharide N-Methacrylamido-1-deoxy-maltitol (**MAAmMI**), -lactitol (**MAAmLI**) und -lactose (**MAAmLs**) wurden wasserlösliche Homopolymere mit unterschiedlichen Disaccharidseitenketten hergestellt (Abbildung 4.1).

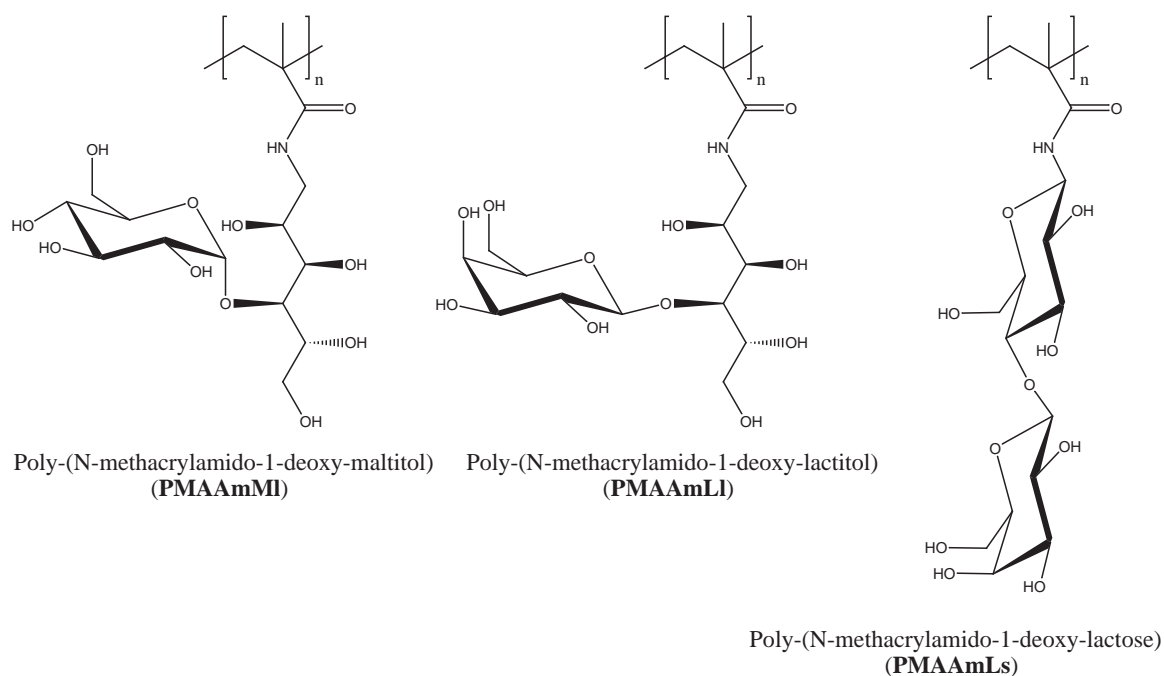
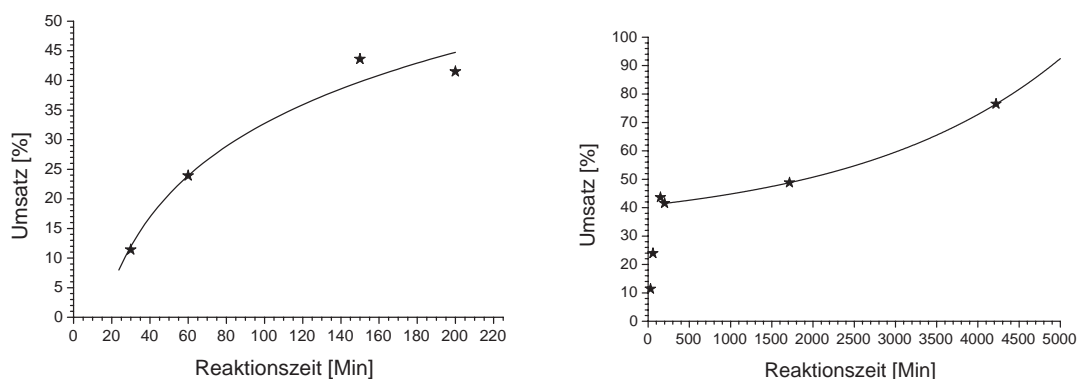


Abbildung 4.1.: Übersicht der Polymethacrylamidosaccharide.



Alle Polymerisationen wurden analog zu früheren Arbeiten über mehrere Tage in Wasser bei 25 °C mit dem Redoxsystem  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  als Initiator durchgeführt [Klein1990, Koblitze2001, Hollmann2001, Wiegand2003]. Die genauen Polymerisationsbedingungen sind der Tabelle 9.1 im Methodenteil zu entnehmen. Die entsprechenden Daten der Polymercharakterisierung sind in der Tabelle A.2 im Anhang aufgeführt.

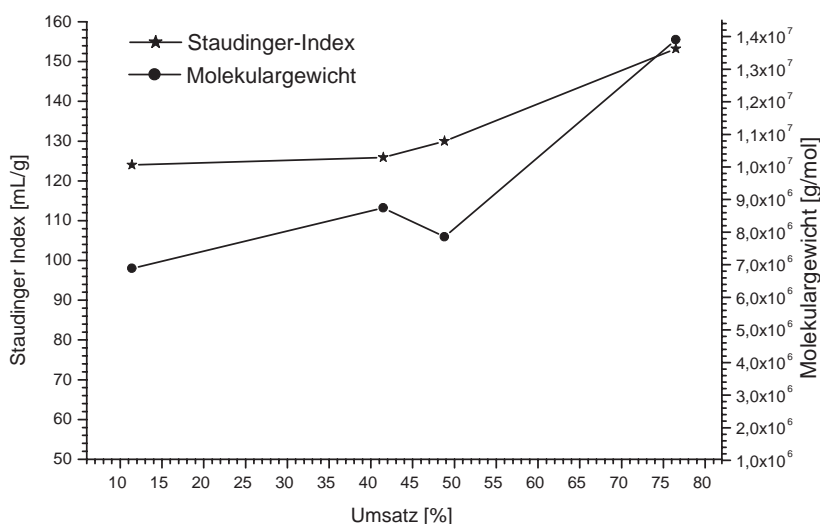
Um eine möglichst gute Ausbeute und ein hohes Molekulargewicht zu erzielen, wurden relativ hohe Monomerkonzentrationen verwendet. Dieses kann jedoch zu Verzweigungen in den Polymeren und somit zu einer Gelbildung in der Polymerlösung führen. Untersuchungen des Reaktionsverlaufes bezüglich Umsatz, STAUDINGER-Index bzw. Molekulargewicht können Hinweise auf ein solches Verhalten zeigen. Es wurden daher zwei Polymerisationen von N-Methacrylamido-1-deoxy-maltitol (**MAAmMI**) mit jeweils unterschiedlicher Monomer- und Initiatorkonzentration durchgeführt. Von beiden Reaktionsansätzen wurden fortwährend Proben zur Untersuchung entnommen. In Abbildung 4.2 ist der Umsatz gegen die Reaktionszeit für die erste Polymerisation mit einer Monomerkonzentration von 0.47 mol/L (19.3 wt-%) und einer Initiatorkonzentration von  $9.4 \cdot 10^{-4}$  mol/L aufgetragen.



**Abbildung 4.2.:** Umsatz des Saccharidmonomeren gegen die Reaktionszeit für die Polymerisation zu **PMAAmMI-1** in Diagrammen mit unterschiedlicher Skalierung.

Der Umsatz stieg im Anfangsbereich innerhalb der ersten 4 Stunden relativ zur gesamten Reaktionszeit stark an, wie es für eine radikalische Polymerisation zu erwarten ist (linkes Diagramm). Nach einer Reaktionszeit von ungefähr 500 Minuten bei einem Umsatz von ca. 40 wt-% wurde die Polymerisation jedoch deutlich ver-

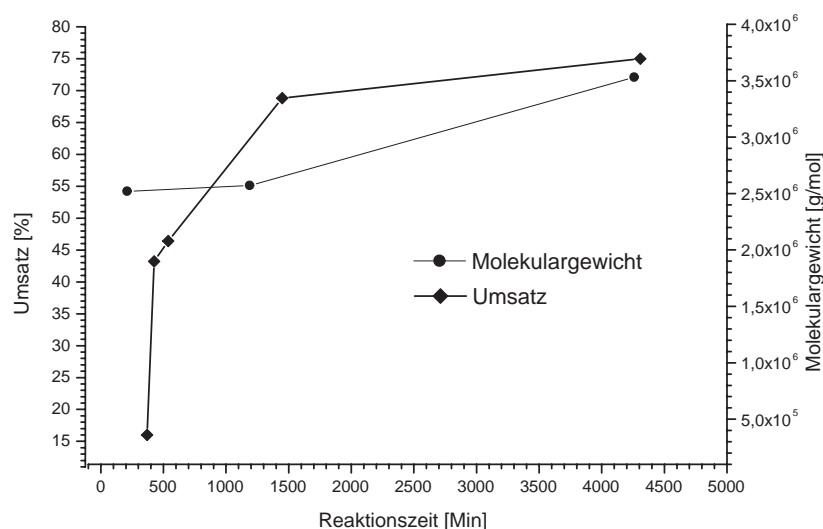
langsam, so dass erst nach weiteren 68 Stunden ein Umsatz von 79 wt-% erreicht wurde (rechtes Diagramm). Nach der Reaktion erwies sich die Lösung als hoch viskos und nicht mehr fließfähig. Die Verlangsamung der Polymerisation könnte daher durch den deutlichen Viskositätsanstieg der Reaktionslösung hervorgerufen worden sein, da dies eine Einschränkung in der Beweglichkeit der Reaktanten zur Folge hat. Bei einer solchen Gelpolymerisation kann es darüber hinaus zu intermolekularen Verzweigungen zwischen einzelnen Polymerketten kommen, was eine Vergrößerung der mittleren Kettenlänge bzw. des Molekulargewichts nach sich zieht. Bei einer ungestörten, radikalischen Polymerisation ist hingegen ein konstantes bis leicht abnehmendes Molekulargewicht zu erwarten. In Abbildung 4.3 ist zur Verdeutlichung der STAUDINGER-Index und das mittlere Molekulargewicht gegen den Umsatz dieser ersten Polymerisation aufgetragen.



**Abbildung 4.3.:** STAUDINGER-Index und mittleres Molekulargewicht, aufgetragen gegen den Umsatz für die Polymerisation zu **PMAAmMI-1**.

Zunächst blieb sowohl der STAUDINGER-Index als auch das Molekulargewicht relativ konstant bis ab einem Umsatz von 40 bis 50 wt-% ein Anstieg beider Größen zu beobachten war. Es muss somit davon ausgegangen werden, dass die Polymerisation nicht ausschließlich zu linearen Makromolekülen sondern auch zu leichten Verzweigungen führte. Dieses wird besonders anhand der Verdopplung des Molekulargewichtes von anfangs 7 Millionen g/mol auf ca. 14 Millionen ersichtlich.

Ein anderes Verhalten wurde bei der entsprechenden Polymerisation mit einer Monomerkonzentration von 0.3 mol/L (12.5 wt-%) und einer Initiatorkonzentration von  $1.5 \cdot 10^{-3}$  mol/L beobachtet (Abbildung 4.4). Bei dieser zweiten Polymerisation lief der Umsatz nach ungefähr 1000 Minuten gegen einen Grenzwert auf hohem Niveau ohne Hinweise auf eine unverhältnismäßige Verlangsamung. Auch das Molekulargewicht veränderte sich vergleichsweise geringfügig innerhalb eines Bereiches von 2.6 bis 3.5 Millionen g/mol. Es wird daher während der Polymerisation mit niedrigerer Monomer- und höherer Initiatorkonzentration allenfalls zu geringfügigen Verzweigungen gekommen sein. Jedoch ist ein Molekulargewicht von  $3.5 \cdot 10^6$  g/mol ( $\overline{P}_w = 8600$ ) in Hinblick auf polymeranaloge Umsetzungen mit anschließenden Ultraschalldegradationen relativ klein. Es wurden daher für die folgenden Reaktionen das höhermolekulare Polymer **PMAAmMI-1** verwendet.



**Abbildung 4.4.:** Umsatz und mittleres Molekulargewicht gegen die Reaktionszeit für die Polymerisation zu **PMAAmMI-2**.

Über die chemische Natur der genannten Verzweigungen lässt sich nur spekulieren. Bereits wenige Verzweigungspunkte pro Polymerkette führen zu erheblichen Veränderungen des Molekulargewichtes und des Polymerisationsverlaufes. Mit Hilfe von NMR-Untersuchungen etwa sind diese wenigen Punkte nicht zu identifizieren. Es könnte sich zum Beispiel um kovalente Ether-Brücken zwischen Zuckerbausteinen handeln. Denkbar wären allerdings auch Vergelungen aufgrund nicht-

kovalenter Wechselwirkungen von Hydroxylgruppen benachbarter Polymerketten, wie sie bei Polysacchariden oft beobachtet werden und zu unlöslichen Aggregaten führen können [Schurz1993, Klemm1998]. Auffallend ist, dass die anschließenden polymeranalogen Umsetzungen des höhermolekularen Polymers selbst unter milden Bedingungen stets zu einem Kettenabbau führten (Kapitel 4.2). Dies ließe sich auf relativ geringe Bindungsstärken innerhalb der Verzweigungspunkte zurückführen. Für die weiteren Umsetzungen und die Diskussion der daraus hervorgegangenen Polyelektrolyte sollte daher der Aspekt der Verzweigungen dieser „Ausgangspolymere“ keine Rolle spielen.

Neben den beiden hier beschriebenen Polymeren wurden drei weitere Polymethacrylamidosaccharide vom Maltosamin-Typ mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad synthetisiert, um eine KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung aufstellen zu können. Durch Variation der Initiatorkonzentration von  $8.1 \cdot 10^{-5}$  bis  $4.9 \cdot 10^{-4}$  mol/L konnten somit Molekulargewichte zwischen 230 000 und 520 000 g/mol ( $\overline{P}_w = 560 - 1260$ ) erzielt werden (**PMAAmMI-3/-4/-5**).

Die Polymerisation des zweiten Methacrylamido-Monomers mit reduktiv aminierter Lactose als Ursprungsamin (Lactosamin-Typ, **PMAAmLI**) wurde ebenfalls in hoher Monomerkonzentration (0.48 mol/L) durchgeführt, um ein möglichst hohes Molekulargewicht zu erlangen. Dies führte zu einem Polymer mit einem Polymerisationsgrad von 37 700 ( $\overline{M}_w = 1.55 \cdot 10^7$  g/mol). Es kann auch bei dieser Polymerisation davon ausgegangen werden, dass es zu Verzweigungen gekommen ist.

Auch das dritte Monomer vom Lactosylamin-Typ mit zwei Pyranosyringen ließ sich unter den genannten Bedingungen polymerisieren (**PMAAmLs**). Vorversuche zeigten jedoch, dass bei Verwendung von Initiatorkonzentrationen der vorangegangenen Polymerisationen keine befriedigenden Umsätze erreicht wurden. Möglicherweise war das Monomer noch etwas mit Nebenprodukten verunreinigt, die bei der Aminierung zum Lactosylamin entstanden sein könnten, wie zum Beispiel Braunprodukte durch die MAILLARD-Reaktion. Solche Verunreinigungen könnten das Abfangen von Radikalen zur Folge haben. Durch eine Erhöhung der Initiatorkonzentration konnte dieser Effekt jedoch kompensiert werden. Eine Initiatorkonzentration von  $9.6 \cdot 10^{-4}$  mol/L und eine Monomerkonzentration von 0.49 mol/L (20.0 wt-%) führte schließlich zu einem Molekulargewicht von immerhin 2.77 Millionen g/mol ( $\overline{P}_w = 6\,800$ ). Die Ausbeute lag mit 49 wt-% noch in einem ausreichendem Rahmen.

## 4.2. Polymeranaloge Umsetzungen

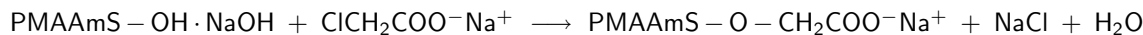
In der vorliegenden Arbeit wurden polymeranaloge Umsetzungen angewandt, um anionische Gruppen in bestehende Polymere einzubauen, ohne den Polymerisationsgrad zu verändern. Allgemein müssen dabei zwei Besonderheiten im Gegensatz zu analogen Reaktionen mit niedermolekularen Substanzen berücksichtigt werden [Elias1999]. Zum einen üben benachbarte Gruppen auf die Reaktionsfähigkeit von Substituenten zum Teil starke Einflüsse aus, wodurch für viele polymeranaloge Umsetzungen nur ein begrenzter Substitutionsgrad erreicht werden kann. Ebenso spielen intramolekulare Wechselwirkungen eine erheblich größere Rolle als bei analogen Reaktionen im niedermolekularen Bereich (z.B. Stofftransporthemmungen). So lässt sich zum Beispiel Cellulose üblicherweise nur bis zu einem Substitutionsgrad von 1.5 carboxymethylieren obwohl theoretisch drei reaktive Hydroxylgruppen pro Monomerbaustein zur Verfügung stehen. Um Substitutionsgrade von  $> 2$  zu erzielen, müssen die Reaktionsbedingungen erheblich verändert werden [Heinze1998]. Zum anderen können unerwünschte „Nebenprodukte“ als Teil der makromolekularen Struktur vorliegen und anders als bei niedermolekularen Reaktionen nicht vom Polymer abgetrennt werden. Es kommen demnach fast ausschließlich solche Umsetzungen in Frage, die keine oder nicht störende Nebenreaktionen verursachen. Bezogen auf die Polymere mit Disaccharidseitengruppen bedeutet das, die Bedingungen so milde zu gestalten, dass die säureempfindliche glykosidische Bindung möglichst nicht gespalten wird.

Um die Polymethacrylamidosaccharide zu anionischen Polymeren zu modifizieren, fiel die Wahl auf die Carboxymethylierung und die Sulfatierung. Beide Reaktionen werden als polymeranaloge Umsetzungen häufig besonders für die Derivatisierung von Polysacchariden wie Cellulose verwendet [Schweiger1972, Philipp1983, Klemm1998]. Aber auch Polyvinylsaccharide wurden bereits in früheren Arbeiten auf diese Weise zu Polyelektolyten umgewandelt [Klein1981, Kuehlmeier2001, Wiegand2003].

### 4.2.1. Carboxymethylierung

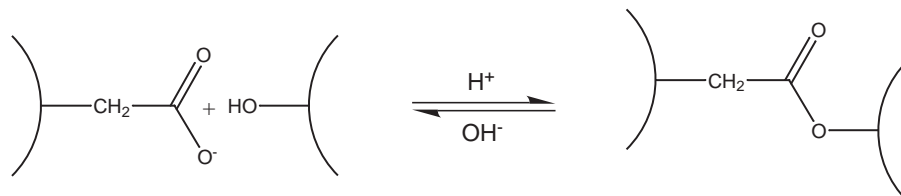
Die Carboxymethylierung der Polymethacrylamidosaccharide ließ sich analog der WILLIAMSON Ethersynthese durchführen. Demnach werden freie Hydroxylgruppen der Zuckerseitenketten zunächst mit Natronlauge zum Alkoholat aktiviert und an-

schließlich mit Chloressigsäure oder dessen Salz in einer Substitutionsreaktion zum Ether umgesetzt (Abbildung 4.5).



**Abbildung 4.5.:** Carboxymethylierung von Polymethacrylamidosacchariden (PMAAmS-OH) nach der WILLIAMSON Ethersynthese.

Bei der Umsetzung muss damit gerechnet werden, dass in einer Nebenreaktion durchaus erhebliche Mengen an Chloressigsäure mit dem Hydroxid zum Natriumglykolat ( $\text{HOCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ ) reagieren. Das Halogenid wurde daher im Überschuss eingesetzt. Dieses Natriumglykolat ließ sich jedoch durch Aufreinigung mittels Dialyse vollständig vom Polymer entfernen. Ein weiteres Problem ist die mögliche Vernetzung carboxymethylierter Polymere durch Veresterungen, die zu unlöslichen Netzwerken führen kann. Dabei reagieren Carboxylatgruppen mit freien Hydroxylgruppen inter- oder intramolekular zu Esterbrücken (Abbildung 4.6). Solche Verknüpfungen werden etwa bei der Carboxymethylcellulose in neutralem bis schwach saurem Medium unter Temperaturerhöhung beobachtet und können auch für Polyvinylsaccharide nicht ausgeschlossen werden [Klemm1998]. Die Veresterung ist in alkalischem Medium jedoch reversibel, so dass eventuell entstandene Netzwerke wieder zu linearen, wasserlöslichen Polyelektrolyten umgewandelt werden können.



**Abbildung 4.6.:** Vernetzung carboxymethylierter Polymere durch Bildung von Esterbrücken.

Der Substitutionsgrad ( $DS$ ) wurde in dieser Arbeit durch die Einsatzmenge an Chloressigsäure Natrium Salz variiert. Denkbar wäre auch eine Einstellung über die Reaktionstemperatur, die bei den hier vorgestellten Reaktionen allerdings konstant bei  $70^\circ\text{C}$  gehalten wurde. Die Alkalisierung erfolgte durch die Zugabe von einer equimolaren Menge Natronlauge, bezogen auf die Chloressigsäure. Ebenso wurde die Reaktionsdauer von 3 Stunden nicht variiert. Es wurden mit den auf Alditolen basierenden Polymethacrylamidosacchariden **PMAAmMI** und **PMAAmLI** drei und

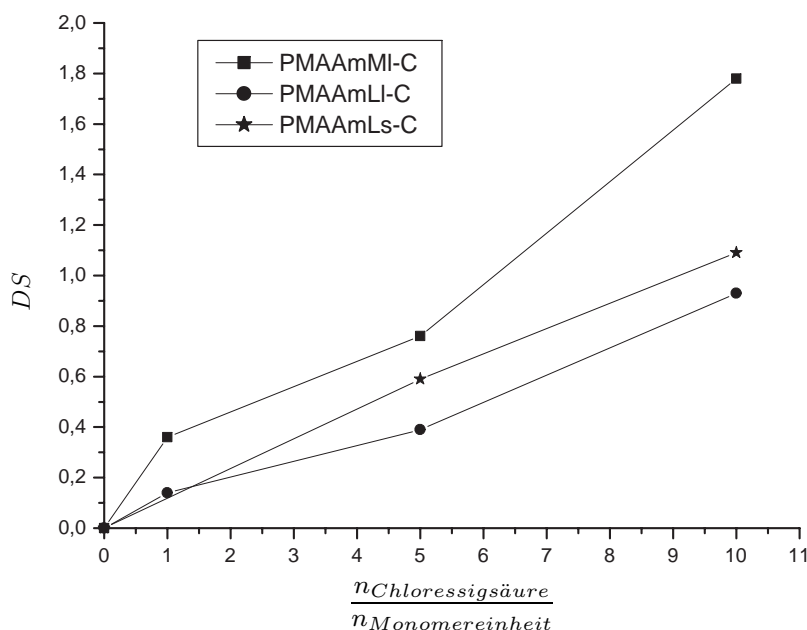
mit dem auf dem Lactosylamin basierendem Polymer **PMAAmLs** zwei verschiedene Umsetzungen durchgeführt. In Tabelle 4.1 sind die molaren Einsatzverhältnisse an Chloressigsäure, bezogen auf eine Monomereinheit, und die daraus resultierten Substitutionsgrade für die einzelnen Polymere zusammengefasst. Alle  $DS$ -Werte wurden aus der Anzahl der anionischen Gruppen, die mittels Polyelektrolyttitration bestimmt wurden, berechnet. Der Substitutionsgrad bezieht sich, anders als bei Polysacchariden, nicht auf eine Monosaccharid- sondern auf eine Monomereinheit, die jeweils ein Disaccharid beinhaltet. Anhand von Abbildung 4.1 wird deutlich, dass theoretisch pro Alditol 8 freie Hydroxylgruppen zur Verfügung standen (maximaler  $DS = 8$ ). Im Fall des nicht reduzierten Lactosylamin-Monomer waren es 7 Gruppen.

**Tabelle 4.1.:** Carboxymethylierungen der Polymethacrylamidosaccharide.

Polymer	$\frac{n_{\text{Chloressigsäure}}}{n_{\text{Monomereinheit}}}$	$DS$	$\overline{M}_w$ [ $\cdot 10^6$ g/mol]
<b>PMAAmMI</b>	–	0	11.6
<b>PMAAmMI-C1</b>	1	0.36	2.45
<b>PMAAmMI-C2</b>	5	0.76	4.34
<b>PMAAmMI-C3</b>	10	1.78	4.92
<b>PMAAmLI</b>	–	0	15.5
<b>PMAAmLI-C1</b>	1	0.14	2.27
<b>PMAAmLI-C2</b>	5	0.39	2.02
<b>PMAAmLI-C3</b>	10	0.93	2.14
<b>PMAAmLs</b>	–	0	2.77
<b>PMAAmLs-C1</b>	5	0.59	6.29
<b>PMAAmLs-C2</b>	10	1.09	6.93

In Abbildung 4.7 ist der Substitutionsgrad gegen das Einsatzverhältnis von Chloressigsäure zu Monomereinheit der einzelnen Carboxymethylierungen aufgetragen. Dabei ist ein nahezu linearer Zusammenhang zu erkennen. Wird die Anzahl an freien Hydroxylgruppen berücksichtigt, so erscheinen die erreichten Substitutionsgrade von maximal 1.8 relativ gering. Möglicherweise wurden die funktionellen Gruppen durch intramolekulare Wasserstoffbrücken abgeschirmt, so dass sie nicht leicht zugänglich waren. Auffallend ist, dass bei gleicher Menge an Chloressigsäure die Polymere unterschiedlich gut umgesetzt werden konnten in der Reihenfolge: **PMAAmMI** > **PMAAmLs** > **PMAAmLI**. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Grad der genannten Abschirmung in dieser Reihenfolge zunimmt. Das ist insofern bemerk-

kenswert, da die Ausgangspolymere, die unter gleichen Bedingungen zu den höchsten und den niedrigsten Substitutionsgraden führten (**PMAAmMI** bzw. **PMAAmLI**), strukturell am ähnlichsten sind (vgl. Abbildung 4.1).



**Abbildung 4.7.:** Substitutionsgrad der carboxymethylierten Polymethacrylamidosaccharide gegen den molaren Überschuss an Chloressigsäure-Salz bezogen auf eine Monomereinheit.

Neben den Substitutionsgraden hat sich offensichtlich auch die Kettenlänge in allen drei Fällen verändert, was bei einer polymeranalogen Umsetzung zunächst verwundert. Wie bereits erwähnt, lagen die Ausgangspolymere **PMAAmMI** und **PMAAmLI** vermutlich in leicht verzweigter Form vor. Diese Verzweigungen sind möglicherweise durch die basischen Bedingungen der Reaktion aufgebrochen worden, woraus die starke Abnahme des Molekulargewichtes bereits bei einer Umsetzung mit verhältnismäßig wenig Carboxymethylierungsreagenz in beiden Fällen resultieren könnte. Bei den Polyvinylsacchariden **PMAAmMI** und **PMAAmLS** fällt bei stärkerer Carboxymethylierung wiederum eine Erhöhung des Molekulargewichtes auf. Eine mögliche Ursache dafür könnte die Bildung intermolekularer Esterbrücken gewesen sein, wie sie in Abbildung 4.6 bereits erläutert wurden. Solche Bindungen können eventuell auch nach oder während der Dialyse der Polyelektrolyte, wenn

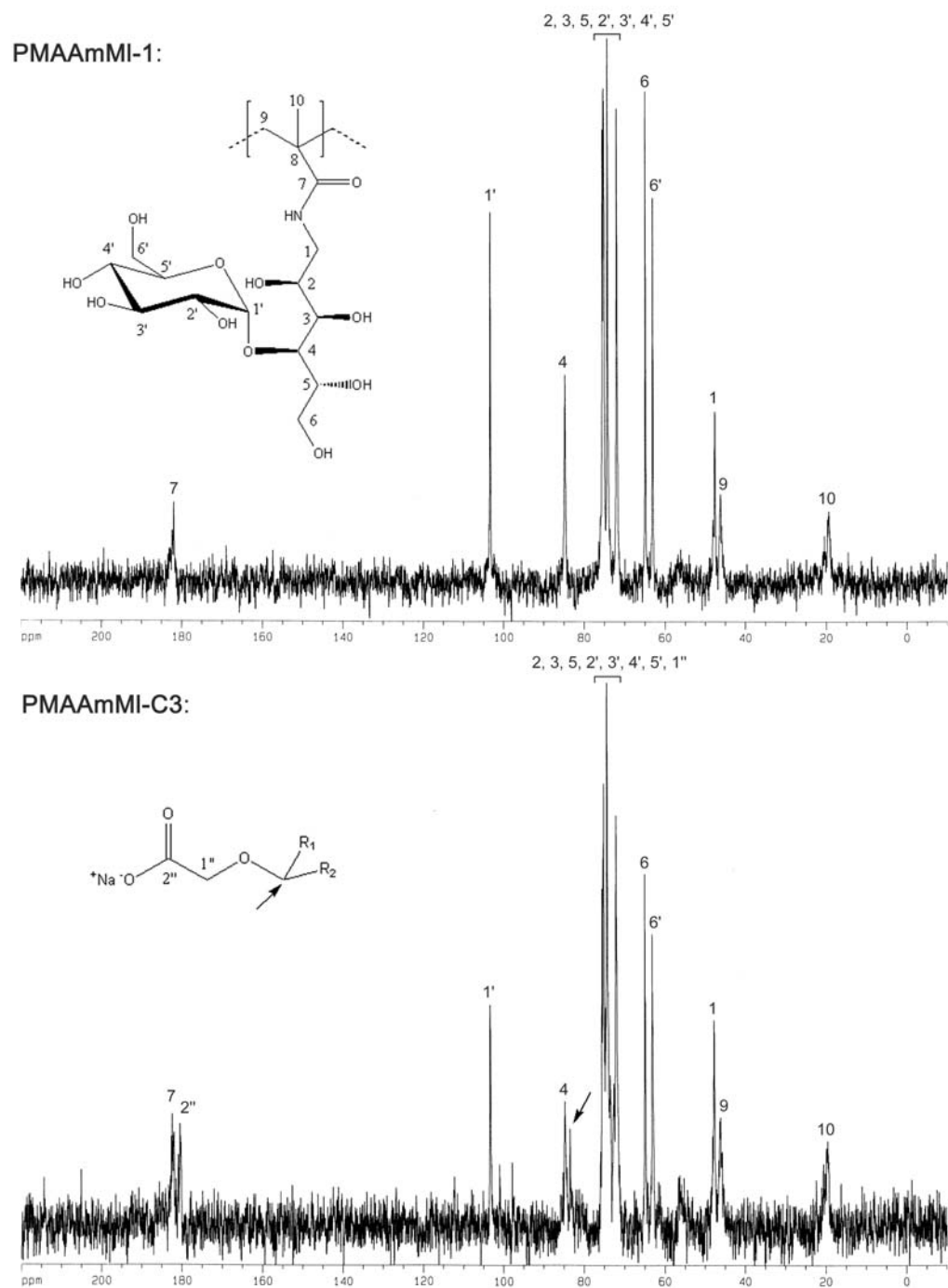


sie im neutralen Milieu vorliegen, geknüpft werden. Bereits in früheren Arbeiten über anionische Polyvinylsaccharide gibt es deutliche Hinweise auf die Ausbildung intermolekularer Ester, die in einigen Fällen sogar zu unlöslichen Gelen geführt haben [Schwald1993, Wiegand2003]. Die Veresterung ist wahrscheinlich abhängig von der Zugänglichkeit freier Hydroxylgruppen und der Carboxylgruppen, so dass sie für verschiedene Zuckerseitengruppen unterschiedlich ausfallen kann. Bei der Umsetzung mit dem auf Lactosamin basierendem Polymer **PMAAmLI** lag zum Beispiel kein Hinweis auf Verzweigungen während oder nach der Umsetzung vor. Bemerkenswert ist, dass sich dieser Polymertyp zu den niedrigsten Substitutionsgraden umsetzen ließ. Das könnte auf eine relativ starke Abschirmung der Hydroxylgruppen hindeuten.

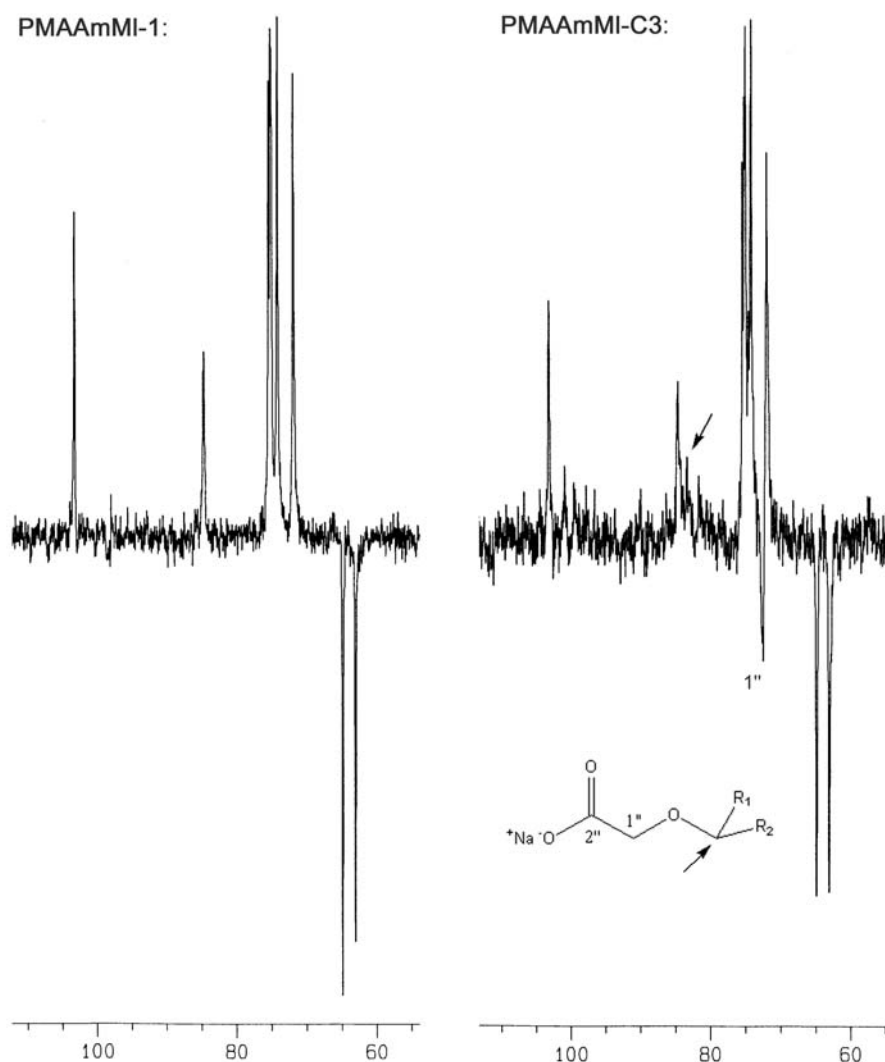
Eine Abhängigkeit der Reaktivität bezüglich der Carboxymethylierung vom Polymerisationsgrad scheint, wie die Dissertation von A. WIEGAND verdeutlicht, nicht zu existieren und wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht [Wiegand2003].

Die Frage, an welcher Position in der Zuckerseitenkette die Carboxymethylierung bevorzugt stattfindet, lässt sich durch NMR-Untersuchungen der Polymere nicht eindeutig klären. Aufgrund der relativ hohen Viskositäten und der geringen Molekülbeweglichkeit solch hochmolekularer Polymere in Lösung, konnten im Vergleich zu niedermolekularen Substanzen nur schlecht aufgelöste Spektren aufgenommen werden. Aus diesen Gründen schieden  $^1\text{H}$ -NMR Untersuchungen für diese Fragestellung aus. Aber auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie ließ keine eindeutige Positionsbestimmung der Carboxylatgruppe zu. Um die Auflösung der Spektren zu erhöhen, wurden die Ausgangspolymere und die carboxymethylierten Polymere mit den jeweils höchsten Substitutionsgraden zuvor einer Ultraschallbehandlung (60 Minuten) in Lösung unterzogen. Auf diese Weise konnte die Kettenlänge der Polymere erheblich verringert werden, was wiederum ihre Beweglichkeit verstärkte. Zusätzlich wurden längere Messzeiten (2000 Scans) in Kauf genommen. In den Abbildungen 4.8 und 4.9 sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von dem auf Maltosamin basierendem Polymethacrylamidosaccharid **PMAAmMI-1** und dem entsprechenden maximal carboxymethyliertem Derivat **PMAAmMI-C3** ( $DS = 1.78$ ) aufgeführt. Die übrigen Spektren der auf Lactosamin basierenden Polymere können dem Anhang entnommen werden. Von dem nicht reduzierten Zuckersamin abgeleiteten dritten Polymer-Typ konnten leider keine brauchbaren Spektren aufgenommen werden. Möglicherweise war die Beweglichkeit vor allem der Seitengruppe dieses Polymers durch die beiden Saccharidringe so stark eingeschränkt, dass die Auflösung für eine Bewertung nicht

ausreichte.



**Abbildung 4.8.:**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von **PMAAmMI-1** und dem carboxymethylierten Derivat **PMAAmMI-C3** mit einem Substitutionsgrad von 1.78.



**Abbildung 4.9.:** Ausschnitte der  $^{13}\text{C}$ -NMR-DEPT Spektren von **PMAAmMI-1** und **PMAAmMI-C3**.

Wie anhand der Spektren in den Abbildungen 4.8 und 4.9 deutlich wird, lassen sich vor allem die sekundären Kohlenstoffatome mit Hydroxylgruppen, die im Verschiebungsbereich von  $\delta = 70\text{--}80$  ppm liegen, aufgrund starker Überlagerungen nicht eindeutig zuordnen. Anders verhält es sich jedoch mit den beiden primären Kohlenstoffatomen C-6 und C-6' ( $\delta = 62\text{--}65$  ppm). Aufgrund der Tatsache, dass diese beiden Kohlenstoffatome auch im Spektrum des carboxymethylierten Polymers ähnliche Verschiebungen aufweisen, lässt sich vermuten, dass die Umsetzung möglicherweise nur in geringem Maß an diesen Hydroxylgruppen erfolgte. Bei einem Substitutions-

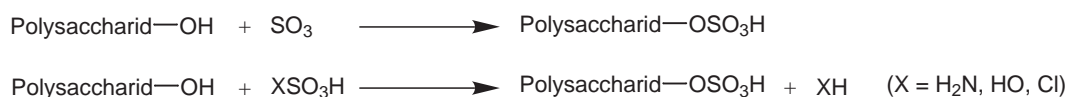
grad von 1.78, das heißt im Mittel beinahe zwei Carboxylatgruppen pro Disaccharid-Einheit, kann davon ausgegangen werden, dass die Kohlenstoffatome der bevorzugten Gruppen im unteren Spektrum der Abbildung 4.8 deutlich verschoben sein müssten. Dieses ist zumindest bei den beiden primären Methylen-Kohlenstoffatomen mit Hydroxylgruppen nicht der Fall. Auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen nach der DEPT Methode deuten auf die These hin, dass die Hydroxylgruppen der sekundären Kohlenstoffatome bevorzugt umgesetzt wurden (Abbildung 4.9). In dem Spektrum des carboxymethylierten Polymers lässt sich durch den negativen Ausschlag der  $\text{CH}_2$ -Signale die Methylengruppe der eingeführten Carboxymethylgruppe bei einer Verschiebung von ca. 70 ppm zuordnen. Die Verschiebung der Zucker-Kohlenstoffatome mit den zum Ether umgesetzten Hydroxylfunktionen lässt sich auf den Bereich  $\delta = 75 - 80$  ppm zuweisen (Pfeil in den Abbildungen 4.8 und 4.9). Aufgrund des positiven Ausschlags des Signals dieser Atome im DEPT-Spektrum wird es sich bei ihnen vermutlich größtenteils um sekundäre Kohlenstoffatome handeln.

Die hier angestellten Betrachtungen lassen sich auch auf das auf Lactosamin basierende Polymethacrylamidosaccharid ausweiten. Allerdings sind die Spektren des carboxymethylierten Derivats, die im Anhang aufgeführt sind, aufgrund des niedrigeren Substitutionsgrades ( $DS = 0.93$ ) weniger aussagekräftig. Wie bereits erwähnt, lassen die NMR Untersuchungen des Polymers mit den beiden Pyranosylringen in der Zuckerseitenkette keine Interpretation zu.

Trifft die These zu, dass bevorzugt sekundäre Alkoholgruppen umgesetzt wurden, so können dafür zwei Gründe angeführt werden. Zum einen ist es möglich, dass die primären Gruppen durch intramolekulare Wechselwirkungen abgeschirmt wurden, so dass sie schlechter zugänglich waren. Spektroskopische Untersuchungen von KOBELITZ an N-Acrylamido-1-deoxy-lactitol Oligomeren lassen zum Beispiel vermuten, dass sich die offenkettige Glucose-Einheit (C-1 bis C-6 in Abbildung 4.8) aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen zur Hauptkette faltet [Koblitz2001]. Es ist daher möglich, dass dies eine Verminderung der Zugänglichkeit einzelner Hydroxylgruppen nach sich zieht. Zum anderen könnten jedoch auch allein aus statistischen Gründen die sekundären Gruppen bevorzugt werden, die mit 6 Gruppen pro Disaccharid-Einheit häufiger vertreten sind als die zwei primären Funktionen.

### 4.2.2. Sulfatierung

Die Sulfatierung der Polymethacrylamidosaccharide lässt sich in Anlehnung an entsprechende Veresterungen von Polysacchariden wie Cellulose und Stärke durchführen (Abbildung 4.10).



**Abbildung 4.10.:** Veresterung von Polysacchariden mit verschiedenen Sulfatierungsreagenzien.

Bei der Umsetzung handelt es sich in den meisten Fällen um einen heterogenen Prozess. Dabei spielt die Wahl des Sulfatierungsreagenzes und der Reaktionsbedingungen eine entscheidene Rolle. Vor allem für Umsetzungen im Labormaßstab existiert eine Reihe von Schwefeltrioxid-Komplexen, mit denen aufgrund ihrer unterschiedlichen Reaktivität eine hohe Variabilität bezüglich des Substitutionsgrades erreicht werden kann. Darüber hinaus lässt sich die Umsetzung aber auch mit Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Sulfaminsäure, Oleum und anderen Substanzen verwirklichen [Philipp1983]. Die Bedingungen müssen dabei so gewählt werden, dass eine Hydrolyse des Zuckers möglichst verhindert wird, was durch die Verwendung nicht protischer Lösungs- bzw. Quellungsmittel gewährleistet ist.

Sulfatierte Polymere weisen eine starke Acidität auf. Aus diesem Grund neigen entsprechend derivatisierte Polysaccharide und Polyvinylsaccharide als freie Polysäuren zur Hydrolyse. Wesentlich stabiler sind hingegen die Natriumsalze, die in Wasser als starke, dissoziierte Polyelektrolyte vorliegen [Klemm1998].

Die Forschung über sulfatierte Polysaccharide wird besonders aufgrund ihres großen Potentials an biologischer Aktivität motiviert. So werden zum Beispiel Cellulosesulfate zur Immobilisierung bioaktiver Substanzen verwendet [Lukanoff1994, Heinze1998]. Ebenso weisen sie einige Eigenschaften als Antikoagulantien auf, das heißt zur Verhinderung der Blutgerinnung innerhalb des Körpers [Klemm1998, Westerduin1996, Mulloy2000].

In dieser Arbeit wurden die zwei kommerziell erhältlichen Komplexe  $\text{SO}_3 \cdot \text{Pyridin}$  und  $\text{SO}_3 \cdot \text{DMF}$  zur Sulfatierung verwendet, die zu unterschiedlichen Substitutionsgraden führten. Die Bestimmung der Substitutionsgrade erfolgte sowohl durch Polyelektrolyttitration über die Anzahl anionischer Gruppen als auch durch Elemen-

taranalyse über das Verhältnis von Schwefel zu Stickstoff im Polymer. Wie anhand der Tabellen 4.2 und 4.3 deutlich wird, weichen dabei die Werte etwas voneinander ab. Für die Bestimmung mittels Polyelektrolyttitration wurden stets etwas höhere  $DS$ -Werte ermittelt. Ein Grund dafür könnte das bei der Einwaage für die Polyelektrolyttitration nicht berücksichtigte, verbliebene Wasser im Polyelektrolyten sein, was bei dem S/N-Verhältnis aus der Elementaranalyse nicht ins Gewicht fällt. Zur Vereinfachung werden im Folgenden die Werte aus der Elementaranalyse zur Diskussion herangezogen. Die entsprechenden Werte, die mittels Polyelektrolyttitration bestimmt wurden, können den Tabellen 4.2 und 4.3 entnommen werden. Die weiteren Messdaten der Polymere sind im Anhang aufgeführt.

Die ersten Versuche, die Polymethacrylamidosaccharide zu sulfatieren, wurden mit einem  $\text{SO}_3\cdot\text{Pyridin}$ -Komplex in Pyridin bei  $75^\circ\text{C}$  durchgeführt. Da die entstandenen Polyelektrolyte als Pyridinium-Salze vorlagen, mussten sie vor und während der Dialyse mit Natronlauge basisch eingestellt werden, um das Pyridin zu entfernen und die Polyelektrolyte in ihre stabileren Salze zu überführen. Diese Reaktionsführung wurde bereits in früheren Arbeiten zur polymeranalogen Umsetzung von Polyvinylsacchariden angewendet [Klein1981, Kuehlmeier2001, Wiegand2003]. Dabei konnten vor allem für Polymere mit Monosaccharidseitengruppen befriedigende  $DS$ -Werte erzielt werden. In dieser Arbeit führte das System jedoch besonders im Fall des auf Maltosamin basierenden Polymers zu lediglich geringen Substitutionsgraden von maximal 0.4. Etwas besser verlief die Umsetzung mit dem Polymer des Lactosamin-Typs, mit dem immerhin ein Substitutionsgrad von 0.66 erreicht werden konnte (Tabelle 4.2). Der geringe Substitutionsgrad ist verwunderlich, da in allen Fällen bereits ein 10-facher molarer Überschuss, bezogen auf eine Monomereinheit, eingesetzt wurde.

**Tabelle 4.2.:** Sulfatierung mittels  $\text{SO}_3\cdot\text{Pyridin}$ -Komplex.

Polyelektrolyt	Temperatur	$\frac{C}{N}$ -Verhältnis	$DS_{(PT)}^*$	$DS_{(EA)}^\dagger$
<b>PMAAmLI-S</b>	$75^\circ\text{C}$	15.2	0.90	0.66
<b>PMAAmMI-S1</b>	$75^\circ\text{C}$	16.3	0.51	0.40

\* $DS_{(PT)}$ : Substitutionsgrad mittels Polyelektrolyttitration

† $DS_{(EA)}$ : Substitutionsgrad mittels Elementaranalyse

Eine Ursache für die relativ unbefriedigenden Umsetzungen könnte die heterogene Prozessführung gewesen sein. Die Reaktionen wurden in Pyridin durchgeführt, worin die Polymere lediglich gequollen vorlagen. Möglicherweise waren die Hydro-

xygruppen der Polyvinylsaccharide mit Disaccharidseitengruppen in diesem Medium dadurch nur schwer zugänglich. Außerdem handelte es sich bei dem Reagenz  $\text{SO}_3\cdot\text{Pyridin}$  um ein recht mildes Sulfatierungsmittel. Mit Hilfe der Elementaranalyse lässt sich neben dem Substitutionsgrad auch ein Eindruck von eventuellem Zuckerrabbau durch Hydrolyse anhand des C/N-Verhältnisses gewinnen. Wird die Zuckerseitengruppe durch die Reaktion abgebaut, so nimmt das Verhältnis Kohlenstoff zu Stickstoff ab. Messungen beider Ausgangspolymere ergaben ein C/N-Verhältnis von 16.4. Wird dieser Wert mit den Werten der umgesetzten Polymere in Tabelle 4.2 verglichen, so fällt auf, dass lediglich bei der Umsetzung von **PMAAmLI** ein geringer hydrolytischer Abbau stattfand, während **PMAAmMI** nicht abgebaut wurde. Die Reaktionsbedingungen waren offensichtlich nicht zu sauer, um den Zucker zu hydrolysieren, führten jedoch nur zu geringen Substitutionsgraden.

Um zufriedenstellendere Umsetzungen zu erreichen, wurde das Polymer vom Maltosamin-Typ desweiteren mit einem  $\text{SO}_3\cdot\text{DMF}$ -Komplex in DMF als Lösungsmittel sulfatiert. Dieser Komplex gilt als sehr reaktiv und führt bei Reaktionen mit Polysacchariden zu höheren Substitutionsgraden [Gilbert1962, Klemm1998]. Ein weiterer Vorteil gegenüber dem Verfahren in Pyridin ist auch eine bessere Löslichkeit der Polymere in DMF. Bei den Versuchen lag das zu modifizierende Polymer zunächst als Suspension vor, ging aber während der Reaktion vollständig in Lösung. Es ist wahrscheinlich, dass die sulfatierten Polymere als lösliche DMF-Addukte vorliegen, wie es auch bei analogen Umsetzungen mit Saccharose vermutet wird [Szeja1991]. Durch Behandlung mit Natronlauge und anschließender Dialyse ließen sich die Polyelektrolyte in die entsprechenden Polysalze überführen. Um den Substitutionsgrad zu variieren, wurde die Umsetzung bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Vorversuche zeigten, dass eine Sulfatierung erst ab einer Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  einsetzte. Auch bei diesen Versuchen wurde ein 10 facher molarer Überschuss an Sulfatierungsreagenz, bezogen auf eine Monomereinheit, gewählt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

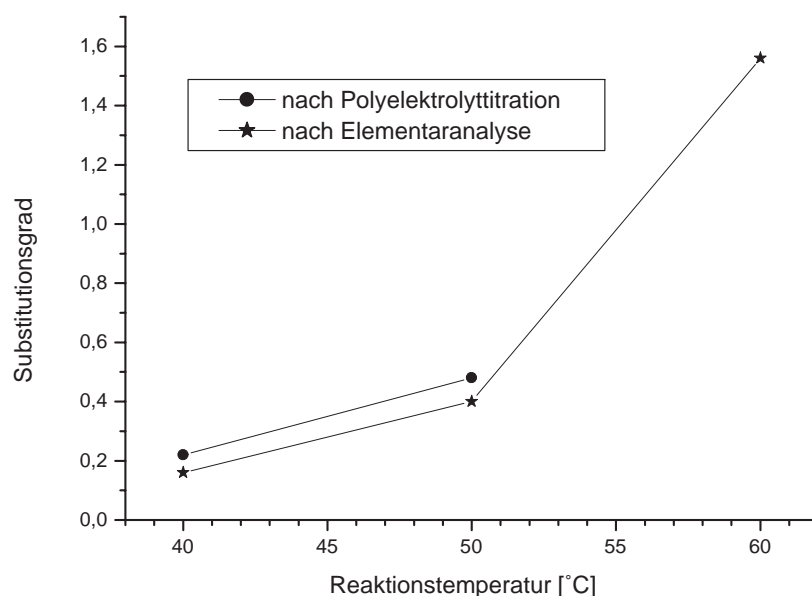
Es zeigte sich, dass mit diesem Verfahren ebenfalls keine hohen Umsetzungen erzielt werden konnten. Allerdings ist es gelungen, bei einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  immerhin einen Substitutionsgrad von 1.56 zu erreichen (Tabelle 4.3). Leider erwies sich dieser Polyelektrolyt nach der Gefriertrocknung als wasserunlöslich, selbst unter stark basischen Bedingungen ( $pH > 11$ ). Bereits in früheren Arbeiten wurde deutlich, dass sulfatierte Polyvinylsaccharide, ähnlich wie carboxymethylierte Derivate, zu Vernetzungen neigen [Wiegand2003]. Möglicherweise kondensierten während des

**Tabelle 4.3.:** Sulfatierung mittels  $\text{SO}_3\cdot\text{DMF}$ -Komplex.

Polymer	Temperatur	$\frac{\text{C}}{\text{N}}$ -Verhältnis	$DS_{(PT)}$	$DS_{(EA)}$	$\overline{M}_w$ [ $\cdot 10^6$ g/mol]
<b>PMAAmMI-1</b>	–	16.4	–	–	13.9
<b>PMAAmMI-S2</b>	40 °C	14.1	0.22	0.16	4.17
<b>PMAAmMI-S3</b>	50 °C	14.2	0.48	0.40	10.7
<b>PMAAmMI-S4*</b>	60 °C	13.2	–	1.56	–

\*Das Polymer konnte nicht gelöst werden.

Trocknungsprozesses freie Hydroxylgruppen mit Sulfatgruppen zu Estern und bildeten so Netzwerke aus. Die Temperaturabhängigkeit der Substitution lässt sich anhand Abbildung 4.11 gut veranschaulichen.



**Abbildung 4.11.:** Abhängigkeit des Substitutionsgrades von der Reaktionstemperatur für die Sulfatierung von **PMAAmMI** mit  $\text{SO}_3\cdot\text{DMF}$ -Komplex.

Die Umsetzungen in DMF führten jedoch im Vergleich zu der Pyridin-Variante zu einem etwas stärkeren Abbau der Zuckerseitengruppe, wie die Werte der C/N-Verhältnisse aus Tabelle 4.3 vermuten lassen. Eine vollständige Abspaltung des Kohlenhydratrings durch Hydrolyse würde ein theoretisches C/N-Verhältnis von 8.6 nach



sich ziehen. Die hier vorliegenden Abbauraten dürften also relativ gering sein, da selbst bei der Umsetzung bei 60 °C immerhin noch ein C/N-Verhältnis von 13.2 ermittelt wurde.

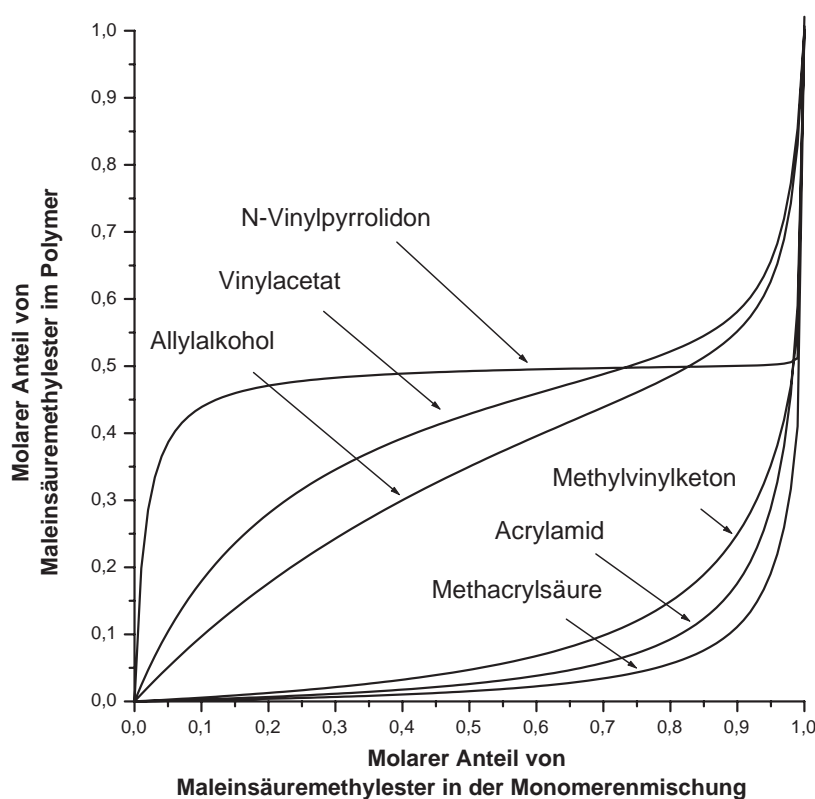
Interessant ist die Veränderung des mittleren Molekulargewichtes mit dem Grad der Umsetzung. Bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C kam es mit einem Molekulargewicht von 4.2 Millionen g/mol zu einer erheblichen Verkleinerung der Kettenlänge im Vergleich zum Ausgangspolymer ( $\overline{M}_w = 14 \cdot 10^6$  g/mol). Wie schon bei der Carboxymethylierung diskutiert, könnte das Aufspalten von Verzweigungen des Ausgangspolymers während der Reaktion ein Grund dafür gewesen sein. Bei der stärkeren Sulfatierung bei 50 °C wurde jedoch mit 10.7 Millionen g/mol wieder ein höheres Molekulargewicht ermittelt. Vermutlich waren dafür die bereits erwähnten intermolekularen Veresterungen verantwortlich, die im Fall der Umsetzung bei 60 °C sogar zu einem unlöslichen Polymer führten.

Für die weiteren Untersuchungen standen somit ein sulfatiertes Polymer vom Lactosamin-Typ und zwei vom Maltosamin-Typ mit unterschiedlichen Substitutionsgraden zur Verfügung.

## 5. Copolymerisation der Maleinsäureamidosaccharide mit Vinylamiden

Die auf Maleinsäure basierenden Zuckermonomere eignen sich, wie auch andere Derivate der Maleinsäure, nicht zur Homopolymerisation. Selbst Maleinsäureanhydrid galt lange Zeit als nicht homopolymerisierbar [Mark1964]. Es erschien daher notwendig, geeignete wasserlösliche Comonomere als Copolymerisationspartner zu finden. Mit Hilfe des  $Q$ - $e$ -Schemas ist es möglich, die Copolymerisationskinetik dazu in Frage kommender Monomer-Systeme abzuschätzen. Da die hier vorgestellten Maleinsäureamidosaccharide, in Form der Natriumsalze, diesbezüglich noch nicht untersucht wurden, wurde zur Abschätzung das aus sterischer und elektronischer Sicht ähnliche Monomer Maleinsäuremonomethylester herangezogen, für welches die  $Q$ - $e$ -Werte der Literatur entnommen werden konnten ( $Q = 0.1$ ;  $e = 2.19$  [Brandrup1975]). In Abbildung 5.1 sind die theoretisch ermittelten Copolymerisationsdiagramme dieser Modellsubstanz mit einigen wasserlöslichen Comonomeren dargestellt.

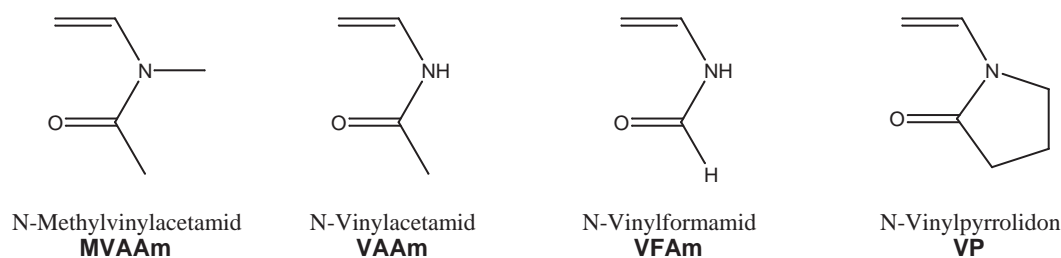
Anhand der Auftragung wird deutlich, dass vornehmlich Vinylverbindungen mit elektronenziehenden Gruppen wie zum Beispiel die Acryl-Verbindungen oder Methylvinylketon als Comonomere nicht geeignet erschienen, da nur ein hoher Anteil vom Maleinsäurederivat in der Reaktionsmischung zu einem signifikanten Einbau in das Copolymer führen würde. Im Gegensatz dazu schienen Verbindungen mit elektronenreicheren Doppelbindungen wie Allylalkohol und Vinylacetat aussichtsreichere Partner zu sein. In diesem Zusammenhang wird die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen zwischen Maleinsäure als Elektronenakzeptor und einem elektronenreichen Comonomer als Elektronendonator als Ursache für die Bildung alternierender Copolymere diskutiert [Fujimori1975, Chang1993]. Da Allylalkohol aufgrund seiner



**Abbildung 5.1.:** Copolymerisationsdiagramm von Maleinsäuremonomethylester mit verschiedenen wasserlöslichen Comonomeren, berechnet aus den entsprechenden  $Q$ - $e$ -Werten der einzelnen Monomere nach den Gleichungen (2.15), (2.21) und (2.22). Die  $Q$ - $e$ -Werte wurden der Literatur entnommen [Brandrup1975, Vollmert1988, Brandrup1998].

besonderen radikalübertragenden Wirkung als Comonomer zu lediglich kurzkettigen Polymeren führt [Kern1963], wurde dieses Monomer nach einigen erfolglosen Vorversuchen in dieser Arbeit nicht weiter verwendet. Jedoch auch mit Vinylacetat konnten überraschender Weise keine Maleinsäureamidosaccharid-Copolymere mit nennenswerter Ausbeute hergestellt werden. Dem Vinylacetat strukturell verwandt sind die Vinylamide, die ebenfalls elektronenreiche Doppelbindungen zur Verfügung stellen können. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, schien zum Beispiel N-Vinylpyrrolidon zur Copolymerisation mit Maleinsäurederivaten geeignet zu sein. Tatsächlich ist es gelungen, mit den kommerziell erhältlichen Vertretern dieser Gruppe, dem N-Methylvinylacetamid (**MVAAm**), dem N-Vinylacetamid (**VAAm**),

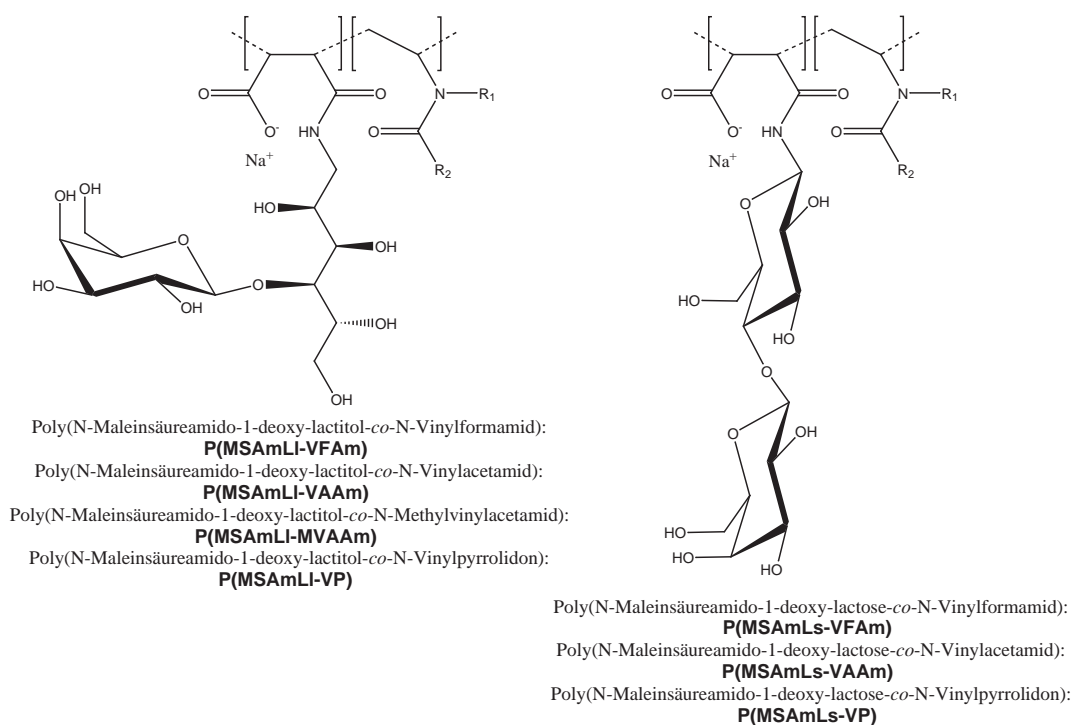
dem N-Vinylformamid (**VFAm**) und dem N-Vinylpyrrolidon (**VP**) Copolymere mit einem hohen Anteil an Maleinsäureamidosaccharid zu synthetisieren. In Abbildung 5.2 sind die genannten Vinylamide dargestellt.



**Abbildung 5.2.:** Unterschiedliche Vinylamide, die zur Copolymerisation mit Maleinsäureamidosacchariden geeignet sind.

Vinylamide werden zur Synthese zahlreicher wasserlöslicher Polymere verwendet und sind daher gut verfügbar. So wird etwa Polyvinylpyrrolidon zu medizinischen Zwecken wie zum Beispiel als Trägermaterial für Wirkstoffe eingesetzt [Kirsh1993, Pato1999]. Polyvinylformamid hingegen wird seit jüngerer Zeit als Precursor-Polymer zur Herstellung von Polyvinylamin verwendet, welches eine wichtige neue Prozesschemikalie in der Papierindustrie darstellt [Pinschmidt1997, BASF1997, Kroe-ner2000, Madl2000, Zhu2001]. Es existieren auch zahlreiche Publikationen, in denen Vinylamide als Comonomere zum Einsatz kamen. Dabei bildeten sie mit Vinyl-estern und Ethylen statistische Copolymere, während in Verbindung mit Acryla-ten, Acrylamid, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid alternierende Abfolgen erzielt wurden [Chang1993, Kathmann1996, Gyoerffy1998]. Im Hinblick auf ihre biologische Wirkung wurden auch einige Vinylsaccharide bereits mit Vinylamiden copolymeri- siert und untersucht [Ivanova1998, Hollmann2001].

Die Copolymerisation der Vinylamide mit Maleinsäureamidosacchariden führte zu einer neuen Klasse wasserlöslicher anionischer Polymere mit Zuckerseitengruppen. Dabei konnte durch Variation der Zuckerkomponente und der Vinylamid-Verbindung eine Auswahl unterschiedlicher Vertreter dieser Polymere synthetisiert werden. In Abbildung 5.3 sind die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Polymaleinsäureami- dosaccharide aufgeführt.

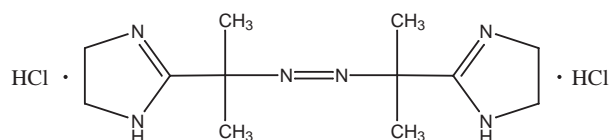


**Abbildung 5.3.:** Synthetisierte Maleinsäureamidosaccharid-Copolymere.

Vorversuche mit equimolarem Einsatz an Zuckermonomer und Vinylamid haben gezeigt, dass die Konzentration der Montermischung einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute und den Polymerisationsgrad der Copolymere ausübt. So führten Umsetzungen mit 0.1 g/mL Zuckermonomer in der Reaktionsmischung zu niedrigviskosen Polymerlösungen mit Ausbeuten zum Teil unter 30 wt-%. Wurde die Konzentration hingegen auf 0.5 g/mL erhöht, konnten die Ausbeuten auf über 70 wt-% gesteigert werden. Ebenso wurde bereits nach wenigen Minuten ein starker Anstieg der Viskosität beobachtet bis schließlich eine gelartige Masse entstand. Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades und der Ausbeute von der Menge an Lösungsmittel wird auch in der Literatur über die Homopolymerisation von Vinylamiden diskutiert [Kirsh1993, Zhu2001]. Dabei scheint eine ausreichende Hydratisierung der Amidgruppe notwendig zu sein, wodurch die Doppelbindung polarisiert wird. In aprotischen Lösungsmitteln werden daher deutlich niedrigere Polymerisationsgeschwindigkeiten beobachtet. Auf der anderen Seite führt eine zu starke Verdünnung der Monomerlösung, wie bei allen radikalischen Polymerisationen, zu niedrigeren Kettenlängen und geringeren Ausbeuten. Aus diesen Gründen existiert wahrscheinlich für jedes Maleinsäureamidosaccharid-Vinylamid-System ein optimaler Konzen-

trationsbereich für die Copolymerisation.

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der Copolymerisationen zusammengefasst. Der Anteil an Zuckereinheiten im Copolymer ( $m_1$ -Wert) wurde dabei über das Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis aus der Elementaranalyse ermittelt. Alle Synthesen wurden in Wasser mit einem equimolaren Einsatz an Zuckermonomer und Vinylamid durchgeführt. Als Initiator fiel die Wahl auf die wasserlösliche Azo-Verbindung 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (Abbildung 5.4), die bei der Reaktionstemperatur von 50 °C thermisch in zwei Radikale zerfällt. Solche Azo-Verbindungen werden häufig für die Homopolymerisation von Vinylamiden verwendet [Kirsh1993]. Bezogen auf den Gesamtmonomereinsatz wurden 0.25 mol-% Initiator eingesetzt. Zu den weiteren Reaktionsbedingungen sei auf das Kapitel 9.3.4 im experimentellen Teil verwiesen.



**Abbildung 5.4.:** Die Struktur von 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid.

**Tabelle 5.1.:** Copolymerisationen der Maleinsäureamidosaccharide mit Vinylamiden bei 50 °C unter equimolaren Einsatz beider Monomertypen.

Copolymer	Konzentration [mol/L]	Ausbeute [wt-%]	$m_1$	$\overline{M}_w$ [ $\cdot 10^6$ g/mol]	$\overline{P}_w$
<b>P(MSAmLi-VFAm)*</b>	2.20	73	0.43	–	–
<b>P(MSAmLi-VAAm)*</b>	0.88	65	0.37	–	–
<b>P(MSAmLi-MVAAm)</b>	2.20	64	0.50	2.43	8 600
<b>P(MSAmLi-VP)*</b>	2.20	81	0.42	–	–
<b>P(MSAmLs-VFAm)</b>	2.20	56	0.44	1.49	6 100
<b>P(MSAmLs-VAAm)</b>	2.20	61	0.44	2.66	10 600
<b>P(MSAmLs-MVAAm)</b>	0.44	70	0.49	0.56	2 000
<b>P(MSAmLs-VP)</b>	2.20	42	0.44	0.29	1 100

\*Die Polymere bildeten Gele, die nicht vermessen werden konnten.

Durch die Copolymerisation mit den Vinylamiden ist es gelungen, bis zu 50 mol-% der anionischen Zuckermomere bei guter Ausbeute in die Polymerketten einzubauen. Dabei fällt auf, dass besonders die Umsetzung von N-Methylvinylacetamid

(**MVAAm**) mit beiden Saccharidmonomertypen zu den höchsten Zuckergehalten im Copolymer führte. Möglicherweise wird durch den  $+I$ -Effekt, den die N-Methylgruppe ausübt, die Elektronendichte in der Doppelbindung erhöht. Dadurch würde die Elektronendonator-Wirkung der Vinylkomponente verstärkt, was zu einer besseren Ausbildung der erwähnten Charge-Transfer-Komplexe führen könnte.

Anders verhält es sich jedoch bezüglich der Reaktivität der Vinylamide. So bildeten die Comonomere N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid und N-Vinylpyrrolidon bei der Polymerisation mit dem auf Lactosamin basierenden Zuckermonomer (**MSAmLI**) nach kurzer Reaktionsdauer von 20 bis 30 Minuten Gele. Diese konnten nach der Polymerisation zwar rein optisch in Wasser gelöst werden, ließen sich allerdings bei der Probenvorbereitung für die GPC-MALLS-Untersuchungen nicht mehr filtrieren. Aus diesem Grund konnten für jene Polymere keine Molekulargewichte bestimmt werden. Möglicherweise lagen Vernetzungen vor, wie sie bereits bei den polymeranalogen Umsetzungen diskutiert wurden. Durch spätere Ultraschallbehandlungen konnten diese Netzwerke wieder aufgespalten werden, so dass die Polymere für die folgenden Untersuchungen bezüglich ihres hydrodynamischen Verhaltens zur Verfügung standen. Lediglich im Falle des N-Methylvinylacetamids verliefen die Umsetzungen ohne Vergelung.

Durch Beobachtung der hier beschriebenen Polymerisationen und einiger Vorversuche in Hinblick auf die Gelbildung lässt sich für die Reaktivität der Vinylamide mit den Maleinsäureamidosacchariden folgende Reihenfolge aufstellen:



Nicht nur die Beobachtungen der Umsetzungen, sondern auch der Vergleich der Polymerisationsgrade in Tabelle 5.1 der auf Lactosylamin basierenden Copolymere (**MSAmLs**) spricht für diese Reihenfolge. Wahrscheinlich ist eine größere sterische Beanspruchung des N-Vinylpyrrolidons und des N-Methylvinylacetamids für deren niedrigere Reaktivität verantwortlich. Der Unterschied zwischen dem N-Vinylacetamid und dem N-Vinylformamid hingegen könnte in der höheren Polarität des Formamids und der daraus resultierenden stärkeren Hydratisierung begründet sein. Außerdem übt die Formamidgruppe einen geringeren  $+I$ -Effekt auf die Vinylgruppe aus als es bei der Acetamidgruppe der Fall ist. Um bessere Aussagen bezüglich der Reaktivität zu treffen, würden Umsatz-Zeit-Diagramme der Copolymerisationen hilfreich sein, die im Zuge dieser Arbeit jedoch nicht aufgestellt wurden.

Neben der Bildung von Gelen fällt als ein weiterer Unterschied zwischen den beiden verschiedenen Maleinsäureamidosacchariden auf, dass die Ausbeuten bei den Umsetzungen mit dem Monomer **MSAmLs** stets geringer ausfielen. Auf der einen Seite könnte eine geringere Reaktivität dieses Monomers eine Ursache dafür sein. Auf der anderen Seite ist es aber auch möglich, dass noch geringe Verunreinigungen, etwa durch Abbauprodukte bei der Herstellung des Lactosylamins, als Radikalüberträger fungierten und somit zu einer Einschränkung der Polymerisation führten.

Die Bildung der Maleinsäureamidosaccharid-Copolymere konnte mittels der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie verifiziert werden. Die entsprechenden Spektren der Polymere sind im Anhang A.4 aufgeführt.

## 5.1. Copolymerisationskinetik

Zur Beschreibung der Copolymerisationskinetik ist die Kenntnis der Copolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  der Copolymerisationssysteme hilfreich. Dazu wurden in dieser Arbeit die Methoden nach FINEMAN/ROSS, KELEN/TÜDÖS (Kapitel 2.1.1) und einer nichtlinearen Kurvenanpassung mit Hilfe des Computerprogrammes Origin verwendet. Im letzteren Fall erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate eine Variation der Parameter  $r_1$  und  $r_2$  aus der Copolymerisationsgleichung (2.15) mit  $[\text{M}_1]$  als unabhängige und  $m_1$  als abhängige Variable.

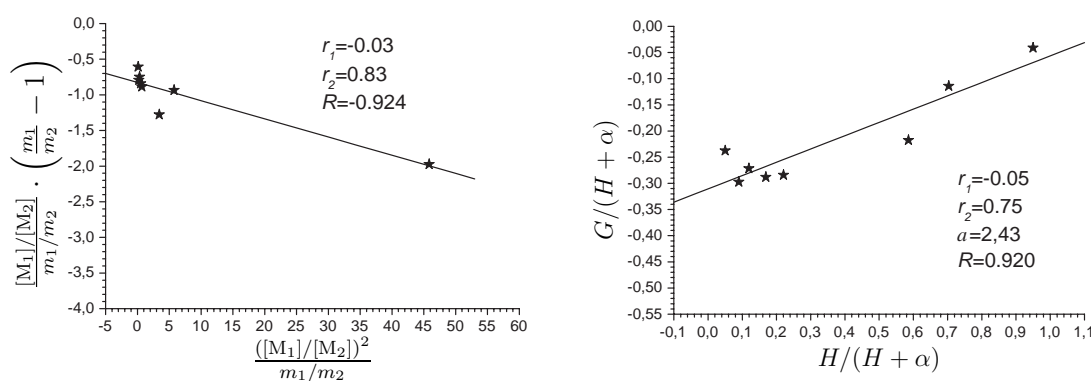
Um die Comonomere bezüglich ihrer Copolymerisationseigenschaften vergleichen zu können, wurden zunächst Systeme mit gleichem Saccharidderivat und unterschiedlichen Vinylamiden untersucht. Die Wahl fiel dabei auf das mit einem offenen und einem geschlossenen Zucker basierende Monomer **MSAmLl** und die Vinylamide **VFAm**, **VAAm** und **VP** als Copolymerisationspartner. Desweiteren wurde zum Vergleich das Vinylsaccharid mit zwei Pyranosylringen **MSAmLs** mit **VFAm** umgesetzt, wodurch der Einfluss des Zuckers auf die Copolymerisation diskutiert werden kann.

Die Copolymerisationen wurden im 2 mL-Maßstab mit einer Konzentration von 1 mol/L Monomer durchgeführt. Näheres zu den Reaktionsbedingungen kann dem experimentellen Teil entnommen werden (Kapitel 9.3.5). In einigen Fällen sprang die Polymerisation nicht an, so dass die Anzahl der Messdaten der einzelnen Copolymerisationssysteme voneinander abweichen. Die Copolymerzusammensetzungen wurden mittels Elementaranalyse über das Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis ermit-



telt. Im Anhang A.1 sind die Ergebnisse aller Copolymerisationen in Tabelle A.1 aufgeführt.

Für die Copolymerisationen von **MSAmLl** mit **VFAm** entsprechend den Gleichungen (2.16) und (2.17) werden in Abbildung 5.5 beispielhaft die Auswertungen nach FINEMAN/ROSS und KELEN/TÜDÖS gezeigt. Die Diagramme der übrigen Copolymerisationssysteme können ebenfalls dem Anhang A.1 entnommen werden.

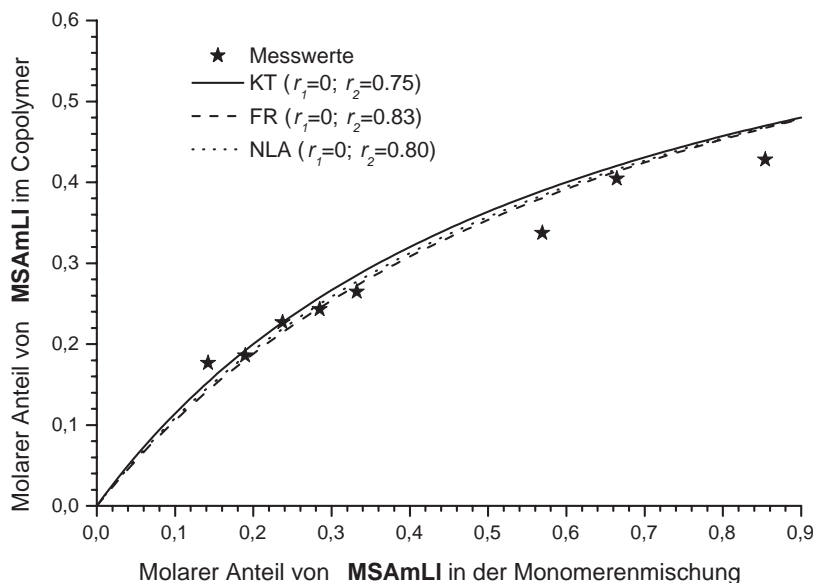


**Abbildung 5.5.:** Bestimmung der Copolymerisationsparameter des Systems **MSAmLl-VFAm** nach FINEMAN/ROSS (linkes Diagramm) und KELEN/TÜDÖS (rechtes Diagramm).

Die Messwerte schwankten zum Teil stark und ließen somit keine guten Regressionen zu. Dies könnte möglicherweise an der Tatsache liegen, dass sich die Maleinsäureamidosaccharide nicht homopolymerisieren lassen. Aus diesem Grund erwiesen sich häufig die Copolymerisationen mit geringem Vinylamid Anteil im Feed als schwierig, da sie zum Teil nicht sofort starteten. Es kam somit zu unterschiedlichen Umsätzen (Tabelle A.1), wodurch die Messdaten beeinflusst werden können. Die Schwankungen waren demnach erwartungsgemäß im Bereich hoher  $[M_1]$ -Werte am stärksten. Durch eine große Anzahl von Copolymerisationen für jedes Monomerenpaar wurde versucht, dieses Manko auszugleichen.

Mit den Ergebnissen aus den Regressionsanalysen lassen sich die Copolymerisationsparameter und daraus die entsprechenden Copolymerisationsdiagramme erstellen. Negative Werte für die Parameter können im Rahmen der Messungenauigkeit als null angenommen werden. In Abbildung 5.6 sind die Diagramme mit den Ergebnissen der unterschiedlichen Berechnungsmethoden für das System **MSAmLl-VFAm** dargestellt. Dabei wird deutlich, dass mit Hilfe der genannten Methoden für Anteile

bis zu 40 mol-% des Vinylsaccharids im Feed Copolymerisationsdiagramme erstellt werden können, die recht gut mit den Messdaten übereinstimmen. Für die höheren Anteile kommt es zu den erwähnten Abweichungen. Sehr ähnlich verhält es sich auch mit den Diagrammen der übrigen Copolymerisationssysteme (vgl. Anhang A.1).



**Abbildung 5.6.:** Copolymerisationsdiagramm der Umsetzung von **MSAmLI** mit **VFAm**, ermittelt nach FINEMAN/ROSS (FR), KELEN/TÜDÖS (KT) und mittels nichtlinearer Kurvenanpassung (NLA).

In Tabelle 5.2 sind die Werte für die Copolymerisationsparameter aller untersuchten Systeme zusammengefasst.

**Tabelle 5.2.:** Copolymerisationsparameter für die Umsetzungen der Maleinsäureamidosaccharide (Monomer 1) mit Vinylamiden (Monomer 2).

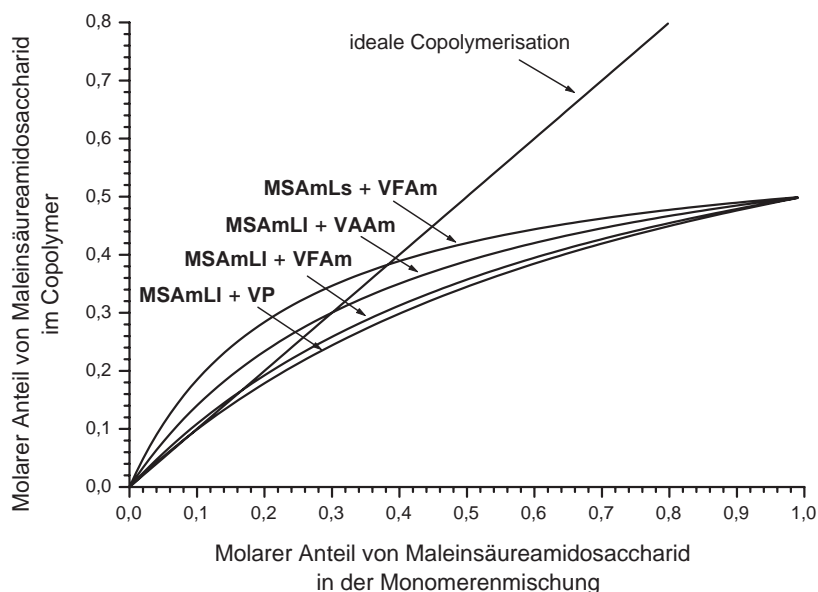
Monomersystem	FR	KT	NLA
	$r_1 / r_2$	$r_1 / r_2$	$r_1 / r_2$
<b>MSAmLI-VP</b>	-0.06 / 1.07	-0.18 / 0.66	-0.07 / 0.90
<b>MSAmLI-VFAm</b>	-0.03 / 0.83	-0.05 / 0.75	-0.03 / 0.80
<b>MSAmLI-VAAm</b>	-0.06 / 0.70	-0.14 / 0.50	-0.07 / 0.57
<b>MSAmLs-VFAm</b>	-0.02 / 0.31	-0.002 / 0.38	-0.01 / 0.38

Die verschiedenen Berechnungsmethoden liefern mehr oder weniger unterschiedliche Werte, so dass nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, welche genauen Größen für die Parameter nun der Realität entsprechen. Dennoch lassen sie einen qualitativen Vergleich zu. Zunächst fällt auf, dass in allen Fällen negative Werte für  $r_1$  ermittelt wurden, die demnach mit null gleichgesetzt werden können. Dieser Befund beweist die schlechte Homopolymerisierbarkeit der Maleinsäureamidosaccharide. Desweiteren sind alle Werte für  $r_2$  kleiner als eins, mit Ausnahme des nach KELEN/TÜDÖS berechneten Systems **MSAmLI-VP**. Das bedeutet, dass die Vinylamide schneller mit den Maleinsäurederivaten copolymerisieren als mit sich selbst. Ein solches Verhalten kann als ein Hinweis auf die bereits erwähnten Charge-Transfer-Komplexe zwischen Vinylamiden und Zuckermonomeren gedeutet werden [Chang1993]. Durch diese Komplexe könnte die Reaktion zwischen den beiden Comonomeren im Vergleich zum Homowachstum des Vinylamids bevorzugt und somit beschleunigt werden. Aus dem Wertepaar  $r_1 = 0$ , bzw.  $r_2 < 1$  lässt sich zudem folgern, dass im Copolymer Domänen des Vinylamidbausteins vorliegen, die von einzelnen Maleinsäureamidosaccharid-Einheiten unterbrochen werden. Mit zunehmendem Saccharid Anteil werden diese Domänen kleiner bis bei einem maximalen Einbau von 50 mol-% Zuckermonomer eine streng alternierende Struktur vorliegt.

In Abbildung 5.7 auf Seite 84 sind die Copolymerisationsdiagramme der betrachteten Systeme, berechnet über die Copolymerisationsgleichung (2.15), aufgeführt. Zum besseren Vergleich wurden dazu ausschließlich die aus der NLA-Methode ermittelten Parameter zugrunde gelegt.

Alle Graphen weisen einen Schnittpunkt mit der Geraden einer idealen (statistischen) Copolymerisation auf. An diesem als Azeotrop bezeichneten Punkt entspricht die Zusammensetzung im Copolymer derjenigen in der Monomerenmischung. Die Kenntnis des azeotropen Punktes ist besonders für die industrielle Produktion von Bedeutung. Bei dieser Zusammensetzung können Copolymerisationen bis zu hohen Umsätzen durchgeführt werden, ohne dass das Polymerisat inhomogen wird [Vollmert1988]. Anhand der Abbildung und der Tabelle 5.2 wird deutlich, dass mit abnehmendem  $r_2$ -Wert das Azeotrop in den Bereich höherer Zuckeranteile verschoben wird.

Der Einfluss der unterschiedlichen Vinylamide auf die Copolymerisation lässt sich gut anhand der  $r_2$ -Parameter aus Tabelle 5.2 und der Diagramme in Abbildung 5.7 diskutieren. Nach der Definition für die Copolymerisationsparameter bedeutet ein niedrigerer Wert für  $r_2$  eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung



**Abbildung 5.7.:** Kalkulierte Copolymerisationsdiagramme der Maleinsäureamidosaccharide mit verschiedenen Vinylamiden mit Hilfe der mittels NLA bestimmten Parameter.

des Vinylamids mit dem Maleinsäureamidosaccharid relativ zum Homowachstum des Vinylamids. Somit lässt sich für die Comonomere folgende Reihe bezüglich ihrer Copolymerisationsgeschwindigkeiten aufstellen:



Mit steigender relativer Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Vinylamid und Vinylosaccharid nimmt auch die Einbaurrate an Zuckermonomer im Copolymer bei gleicher Konzentration in der Monomerenmischung zu. Dieser Trend lässt sich deutlich anhand der verschiedenen Copolymerisationsdiagramme in Abbildung 5.7 mit **MSAmLI** als Vinylosaccharid erkennen. Die hier gefundene Reihenfolge stimmt mit den Beobachtungen während der Copolymerisationen im größeren Maßstab auf Seite 79 überein. Die dort diskutierte Reaktivität der Vinylamide bezüglich Umsatz und Polymerisationsgrad lässt sich demnach in den hier aufgeführten Berechnungen zur Copolymerisationskinetik wiederfinden.

Neben den Vinylamiden lässt sich auch ein Einfluss des Zuckers auf die Copolymerisation feststellen. Zu diesem Zweck wurde zusätzlich die Copolymerisation von

Vinylformamid und dem auf Lactosylamin basierenden Monomer **MSAmLs** untersucht, welches zwei Pyranosylringe besitzt (Abbildung 5.3). Der daraus ermittelte  $r_2$ -Wert liegt erheblich niedriger als der des vergleichbaren Systems **MSAmLI-VFAm** (Tabelle 5.2). Es handelt sich sogar um den niedrigsten Wert, der bei allen untersuchten Copolymerisationssystemen gefunden wurde. Offensichtlich liegt die Reaktionsgeschwindigkeit des Additionsschrittes zwischen einem Vinylamid und diesem Zuckermonomer höher als bei dem Saccharidmonomer mit einem offenen Alditol und einem Pyranosylring. Möglicherweise existiert aufgrund der beiden Saccharidringe eine geringere sterische Hinderung beim Annähern der Comonomere. Das Monomer könnte sich als starrer erweisen, so dass die Maleinsäuregruppe nicht durch eine eventuelle Faltung des Zuckers abgeschirmt werden kann. Infolgedessen könnte sich ein Vinylamid-Maleinsäureamidosaccharid-Komplex besser ausbilden und mit einer höheren Wahrscheinlichkeit polymerisieren.

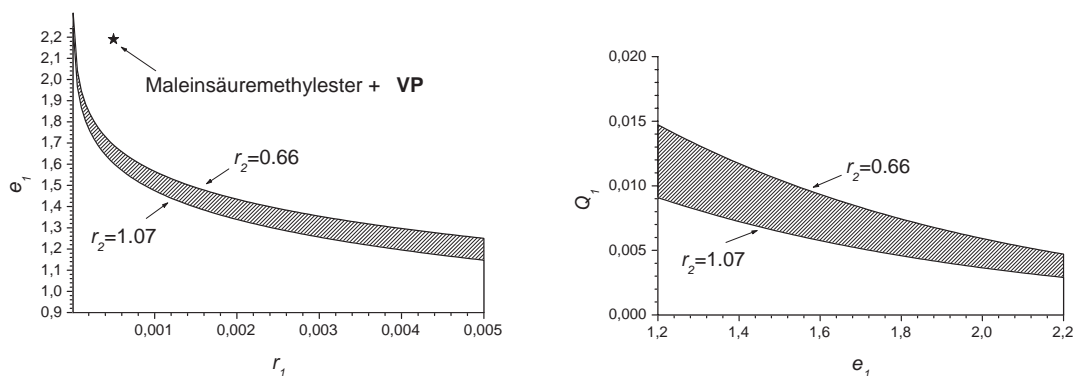
Die Maleinsäureamidosaccharide können mit Hilfe des  $Q$ - $e$ -Schemas (Gleichungen (2.21) und (2.22)) unabhängig von den Comonomeren mit anderen wasserlöslichen Monomeren verglichen werden. Um die  $Q$ - $e$ -Werte eines neuen Monomers aus den Copolymerisationsparametern zu ermitteln, müssen diejenigen des Comonomers bekannt sein. In der Literatur konnten für N-Vinylpyrrolidon die entsprechenden Daten gefunden werden ( $Q_2 = 0.14$ ,  $e_2 = -1.14$  [Vollmert1988]). Da der Wert für  $r_1$  des Systems **MSAmLI-VP** mit null gleichgesetzt werden kann, ist es mathematisch nicht möglich, mit Hilfe der genannten Gleichungen genaue Werte für  $e_1$  bzw.  $Q_1$  zu berechnen. Die Werte können allerdings sinnvoll abgeschätzt werden, um eine Einordnung des Zuckermonomers **MSAmLI** in das  $Q$ - $e$ -Schema zu ermöglichen. Dazu werden die Gleichungen (2.21) und (2.22) zu den Gleichungen (5.1) und (5.2) umgeformt.

$$e_1 = e_2 + \sqrt{-\ln(r_1 \cdot r_2)} \quad (5.1)$$

$$Q_1 = \frac{Q_2}{r_2} \exp(-e_2 \cdot (e_2 - e_1)) \quad (5.2)$$

Wird nun nach Gleichung (5.1) in Abbildung 5.8  $e_1$  als Funktion von  $r_1$  mit den bekannten Parametern  $r_2$  aus Tabelle 5.2 und  $e_2 = -1.14$  aufgetragen, so lässt sich für kleine  $r_1$ -Werte ein realistischer Bereich für den  $e_1$ -Wert von **MSAmLI** abschätzen. Als  $r_2$ -Wert wurde dazu jeweils der kleinste und größte Wert aus Tabelle 5.2 verwendet. Die daraus resultierenden Kurven schließen den grau markierten Bereich

ein. In einer anschließenden Auftragung von  $Q_1$  gegen  $e_1$  nach Gleichung (5.2) für diesen abgeschätzten Bereich lässt sich entsprechend ein Bereich für  $Q_1$  abschätzen. In Abbildung 5.8 sind diese Auftragungen für die nach KELEN/TÜDÖS und FINEMAN/ROSS ermittelten Copolymerisationsparameter des Systems **MSAmLI-VP** dargestellt, weil sie den höchsten und den niedrigsten Wert für  $r_2$  ergaben (Tabelle 5.2). Es lässt sich daher vermuten, dass der reale Wert zwischen diesen beiden Extremen liegt (schraffierter Bereich). Zum Vergleich sind auch die theoretischen Daten für die Copolymerisation von N-Vinylpyrrolidon mit Maleinsäuremethylester mit aufgeführt, das als Modell-Monomer zur Einschätzung der Copolymerisationsfähigkeit der Vinylsaccharide diene (Seite 75).

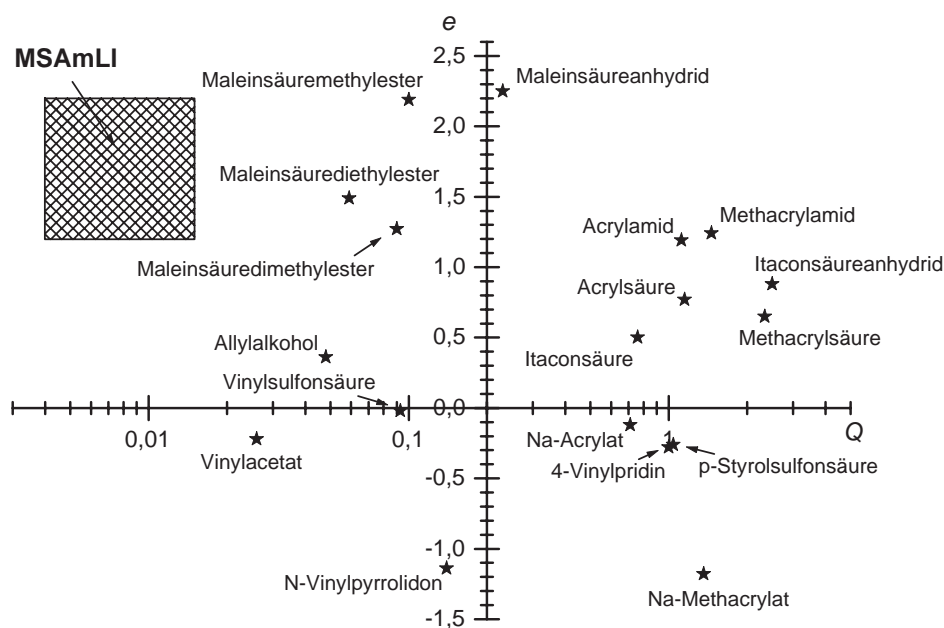


**Abbildung 5.8.:** Abschätzung des  $e_1$ -Wertes für **MSAmLI** anhand der ermittelten Parameter für das System **MSAmLI-VP** (linkes Diagramm) und des daraus resultierenden  $Q_1$ -Wertes (rechtes Diagramm). Die benötigten  $Q$ - $e$ -Werte für **VP** wurden der Literatur entnommen ( $Q_2 = 0.14$ ;  $e_2 = -1.14$  [Vollmert1988]).

Durch die graphische Auswertung lassen sich für die  $Q$ - $e$ -Werte von **MSAmLI** folgende Bereiche abschätzen:

$$1.2 < e_1 < 2.2 \text{ und } 0.004 < Q_1 < 0.015$$

In Abbildung 5.9 ist das  $Q$ - $e$ -Schema, aus dem sich näherungsweise das Verhalten von Monomerpaares bei der Copolymerisation voraussagen lässt, für einige Monomere und den hier abgeschätzten, schraffierten Bereichen für **MSAmLI** dargestellt.



**Abbildung 5.9.:**  $Q$ - $e$ -Diagramm einiger Monomere [Brandrup1975, Vollmert1988] im Vergleich mit dem abgeschätzten Bereich für **MSAmLI** (schraffiert).

Qualitativ lässt sich sagen, dass der  $Q$ -Wert als ein Maß für die Reaktivität bezeichnet werden kann, während mit dem  $e$ -Wert die Polarität von Monomer und Radikal charakterisiert wird [Vollmert1988]. Das hier betrachtete Maleinsäureamidosaccharid weist im Vergleich zu anderen Monomeren einen sehr niedrigen  $Q$ -Wert auf, was auf eine geringe Resonanzstabilisierung des Radikals hindeutet. Damit und sicherlich auch mit der sterischen Hinderung durch den Zuckerrest lässt sich die schlechte Homopolymerisierbarkeit der Verbindung erklären. Der abgeschätzte  $e$ -Wert und damit die Polarität liegt im positiven Bereich des Schemas. Hier befinden sich auch andere Monomere mit elektronenziehenden Substituenten, die zu einer elektronenarmen Doppelbindung führen. Als Beispiele seien die Derivate der Maleinsäure und einige Acrylate genannt. Geeignete Copolymerisationspartner sollten nach dieser Betrachtungsweise eine elektronenreiche, das heißt negativ polarisierte Doppelbindung aufweisen. Das N-Vinylpyrrolidon erfüllt mit einem  $e$ -Wert von -1,14 diese Bedingung. Andere Monomere mit ähnlicher Polarität hingegen, wie zum Beispiel

Natrium Methacrylat, sind wahrscheinlich aufgrund ihres hohen  $Q$ -Wertes zu reaktiv und neigen eher zur Homopolymerisation. An dieser Stelle lässt sich möglicherweise auch erklären, warum Vinylacetat kein geeigneter Copolymerisationspartner für diese Zuckermonomere zu sein scheint. Im Vergleich zum N-Vinylpyrrolidon besitzt das Vinylacetat eine erheblich elektronenärmere Doppelbindung. Es könnte daher nicht so gut als Elektronendonator fungieren und somit eine geringere Neigung zur Bildung der Charge-Transfer-Komplexe aufweisen. Die besten Partner für die Umsetzung mit den Maleinsäureamidosacchariden sollten im Bereich des N-Vinylpyrrolidons liegen, das bedeutet mit einer elektronenreichen Doppelbindung, die gleichzeitig nicht zu stark resonanzstabilisiert ist.



## 6. Diskussion der hydrodynamischen Eigenschaften

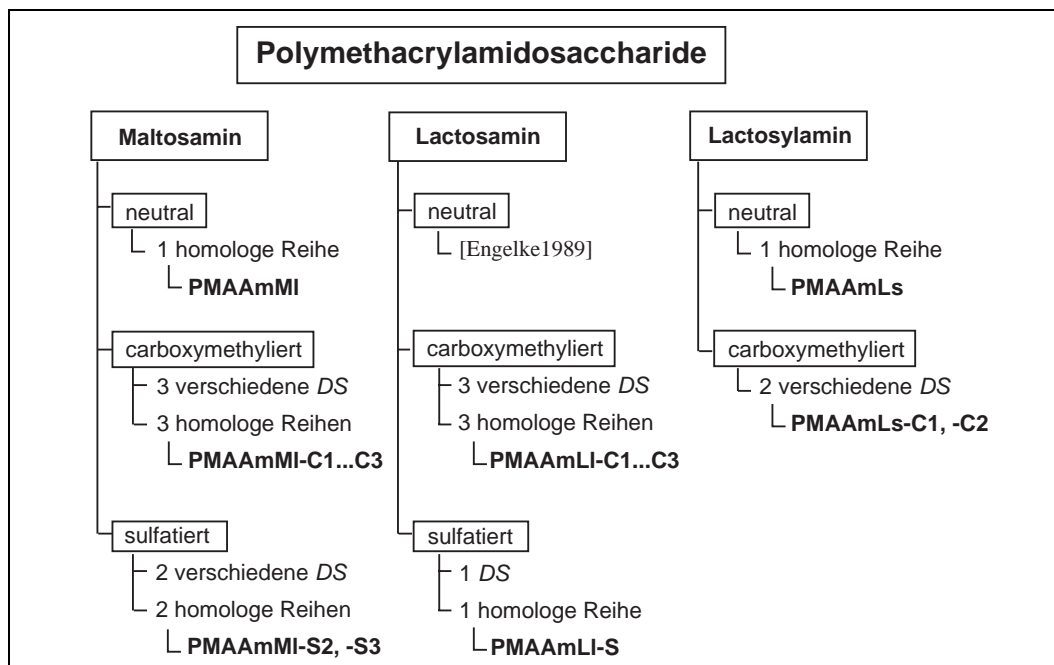
Die Polyvinylsaccharide wurden mit Hilfe der Lichtstreuung und der Viskosimetrie auf ihre hydrodynamischen Eigenschaften hin untersucht. Die Diskussion bezieht sich dabei insbesondere auf die in Kapitel 2.4 beschriebenen hydrodynamischen Parameter STAUDINGER-Index  $[\eta]$ , mittlerer quadratischer Trägheitsradius  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$  und hydrodynamischer Radius  $R_{[\eta]}$  und ihre Abhängigkeit vom mittleren Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrad.

Um KUHN-MARK-HOUWINK- und  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehungen zu untersuchen, ist es erforderlich, homologe Reihen gleichartiger Polymere mit verschiedenen Molekulargewichten herzustellen. Zu diesem Zweck wurden Polymere mit einem möglichst großen Molekulargewicht synthetisiert. Diese wurden anschließend mittels Ultraschall abgebaut, wodurch mehrere Fraktionen gleichartiger Polymere mit unterschiedlicher Kettenlänge erhalten wurden. Die Dauer der Ultraschalldegradation variierte dabei zwischen 2 und bis zu 120 Minuten. Durch die Methode ist gewährleistet, dass die chemische Struktur der Polymere durch den Abbau nicht verändert wird (Kapitel 2.3). Des Weiteren wird im Allgemeinen keine starke Verschiebung der Polydispersität während der Degradation beobachtet, so dass sich diese Methode zur Untersuchung hydrodynamischer Eigenschaften bewährt hat [Schittenhelm2000]. Eine Ausnahme bildeten die neutralen Polymethacrylamidosaccharide vom Maltosamin-Typ (**PMAAmMI**). Um eine homologe Reihe dieses Typs herzustellen, wurden mehrere Polymerisationen mit unterschiedlichen Initiator Mengen durchgeführt (Kapitel 4.1).

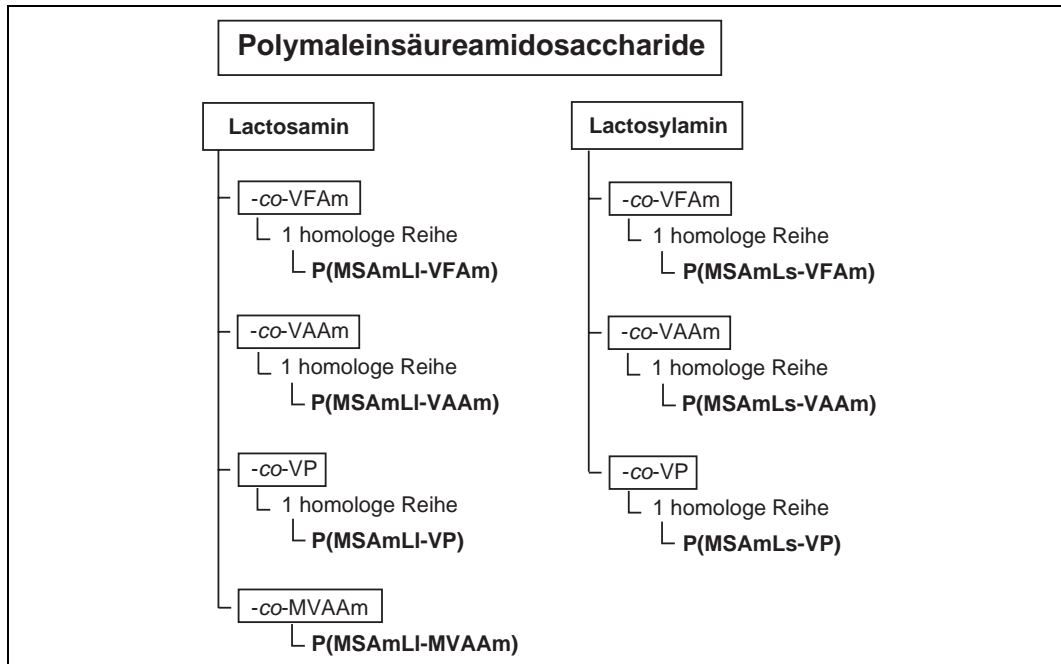
Die Polydispersitäten der Polymere konnten nicht bestimmt werden, da mit der verwendeten GPC-Säule keine ausreichende Trennung der Fraktionen erreicht werden konnte. Dennoch kann der erhaltene Wert für das gewichtsmittlere Molekulargewicht

$\overline{M}_w$  und dem mittleren Trägheitsradius  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$  als aussagekräftig angenommen werden.

Es wurden Untersuchungen sowohl der neutralen und ionischen Polymethacrylamidosaccharide als auch der Polymaleinsäureamidosaccharide durchgeführt. In den Abbildungen 6.1 und 6.2 sind die Polyvinylsaccharide mit der Anzahl der jeweils hergestellten homologen Reihen systematisch aufgeführt. Die Messdaten aller Polymere können der Tabelle A.2 im Anhang entnommen werden. Zu den Strukturen der Polyvinylsaccharide sei auf die Abbildungen 4.1 und 5.3 verwiesen.



**Abbildung 6.1.:** Übersicht der Polymethacrylamidosaccharide, dessen hydrodynamische Eigenschaften untersucht wurden, geordnet nach dem jeweils verwendeten Zuckeramin.



**Abbildung 6.2.:** Übersicht der Polymaleinsäureamidosaccharide, dessen hydrodynamische Eigenschaften untersucht wurden, geordnet nach dem jeweils verwendeten Zuckeramin.

## 6.1. Polymethacrylamidosaccharide

Alle Viskosimetriemessungen der Polymethacrylamidosaccharide erfolgten bei 25 °C in einer Elektrolytlösung (0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), um Polyelektrolyteffekte zu vermeiden. Die statischen Lichtstreuemessungen wurden im Batch-Verfahren ebenfalls in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung vorgenommen. Eine Ausnahme bildeten die Polymere vom Lactosylamin-Typ (**PMAAmLs**), deren mittlere Molekulargewichte und Trägheitsradien durch GPC-MALLS-Untersuchungen ermittelt wurden. Da sich die Diskussion auf die Gewichtsmittel von  $\overline{M}$  und  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$  bezieht, die mittels beider Verfahren bestimmt werden können, lassen sich die Ergebnisse miteinander vergleichen. Alle Messdaten sind in Tabelle A.2 im Anhang zusammengefasst. Die Diagramme zur Bestimmung der KUHN-MARK-HOUWINK- und  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehungen der Polymere können ebenso dem Anhang A.3 entnommen werden.

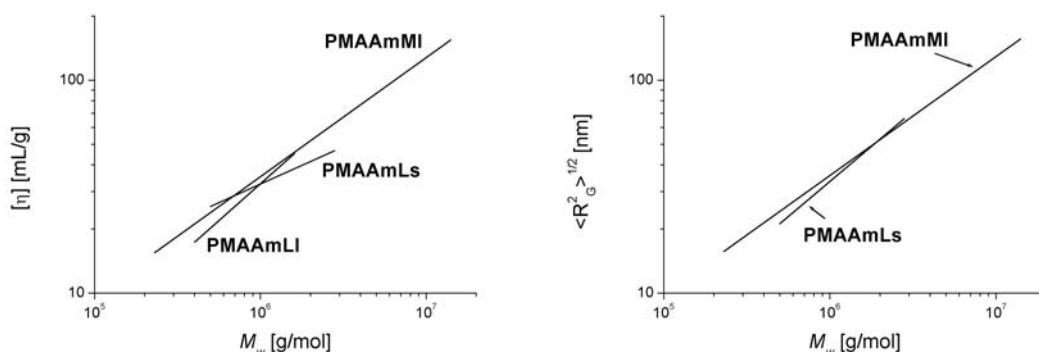
### Neutrale Polymethacrylamidosaccharide

Die Ergebnisse der Regressionsanalysen zur Bestimmung der hydrodynamischen Beziehungen sind in Tabelle 6.1 in Form der Konstanten und Exponenten zusammengefasst. Die angegebenen Fehlerbereiche beziehen sich auf die Standardabweichungen der linearen Regression. Die zum Teil großen Abweichungen der Konstanten  $K_{[\eta]}$  und  $K_{R_G}$  lassen sich mit dem betrachteten Molekulargewichtsbereich von ca. 500 000 bis 10 Millionen g/mol begründen. Da beide Konstanten durch Extrapolation auf  $\overline{M}_w = 0$  ermittelt werden, ist der Fehler entsprechend groß. Für exaktere Werte der Konstanten müsste daher ein erheblich größerer Bereich vermessen werden. Um einen besseren Überblick über die viskositätssteigernde Wirkung und die Dimensionen der Polymere zu erhalten, sind in der Abbildung 6.3 die KUHN-MARK-HOUWINK- und die  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehungen aufgeführt. Dabei sind für jeden Polymertyp nur die Molmassenbereiche gezeigt, die für die Untersuchungen tatsächlich vorlagen.

**Tabelle 6.1.:** Konstanten und Exponenten der KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung ( $[\eta] = K_{[\eta]} \cdot \overline{M}_w^a$ ) und der  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung ( $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2} = K_{R_G} \cdot \overline{M}_w^{\nu_{R_G}}$ ) der neutralen Polymere in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Polymer	$K_{[\eta]} \cdot 10^{-3}$	$a$	$K_{R_G} \cdot 10^{-3}$	$\nu_{R_G}$
<b>PMAAmMI</b>	$15.4 \pm 4.5$	$0.56 \pm 0.02$	$15.6 \pm 13.9$	$0.56 \pm 0.06$
<b>PMAAmLI*</b>	2.37	0.69	—	—
<b>PMAAmLs</b>	$259 \pm 237$	$0.35 \pm 0.06$	$0.67 \pm 0.13$	$0.79 \pm 0.01$

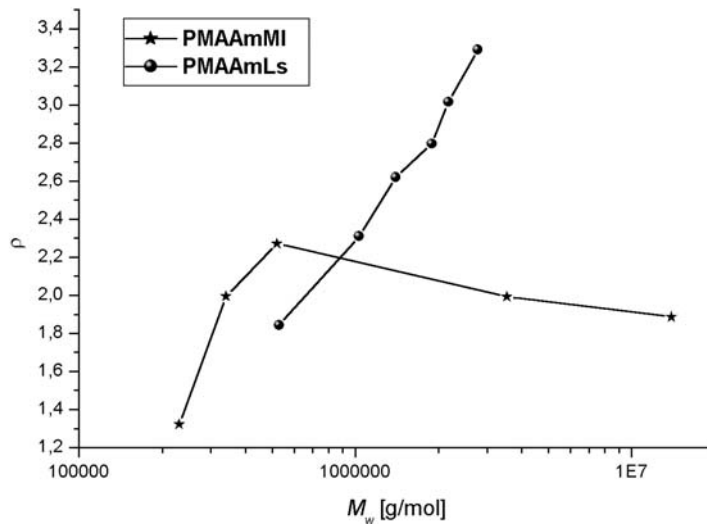
\*Die Daten wurden der Literatur entnommen [Engelke1989].



**Abbildung 6.3.:** KUHN-MARK-HOUWINK- und  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehungen der neutralen Polymethacrylamidosaccharide.

Anhand der Diagramme wird deutlich, dass sowohl die viskositätssteigernde Wirkung in Form des STAUDINGER-Index als auch die Trägheitsradien der Polymere in derselben Größenordnung liegen. Werden jedoch die Steigungen der linearen Beziehungen betrachtet, so fallen zum Teil große Unterschiede auf. Die Steigungen entsprechen nach den Gleichungen (2.43) und (2.44) den Exponenten  $a$  und  $\nu_{RG}$  der Tabelle 6.1. Wie in Kapitel 2.4 bereits beschrieben wurde, geben die Exponenten Hinweise auf die Durchspülung bzw. Aufweitung der Polymerknäuel in Lösung. Im Fall der beiden Polyvinylsaccharide mit den aus je einem geöffneten Ring und einem Pyranosylring bestehenden Disaccharidseitengruppen (**PMAAmLl**, **PMAAmMl**) liegen die  $a$ -Werte im Bereich zwischen 0.5 und 0.7. Nach Tabelle 2.1 kann in beiden Fällen daher von teilweise durchspülten Knäuel ausgegangen werden. Dabei weist der Wert für das Polymer vom Lactosamin-Typ (**PMAAmLl**) einen höheren Wert auf, als das vom Maltosamin-Typ (**PMAAmMl**), was auf eine etwas stärkere Durchspülung des Knäuels hindeutet. Der  $a$ -Wert des Polyvinylsaccharids mit zwei Pyranosylringen als Disaccharidseitengruppe (**PMAAmLs**) hingegen liegt mit 0.35 unterhalb des Wertes für den  $\Theta$ -Zustand ( $a_\Theta = 0.5$ ). Nach dieser Betrachtungsweise würden jene Polymere als undurchspülte Knäuel vorliegen. Das würde bedeuten, dass Wassermoleküle es nicht vermögen, die intramolekularen Wechselwirkungen der Polymere zu kompensieren ( $\Theta$ -Zustand). Es könnte daher von einem relativ schlechten Lösungsmittel für dieses Polymer gesprochen werden. Für die beiden anderen neutralen Polymere gilt, dass intramolekulare Wechselwirkungen überkompensiert werden und die Knäuel dadurch besser durchspült werden können. Dieser theoretischen Betrachtung widersprechen jedoch die Exponenten der  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung. Der  $\nu_{RG}$ -Wert für **PMAAmLs** liegt mit 0.79 oberhalb des Wertes für **PMAAmMl** und, nach Tabelle 2.1, wie dieser im Bereich teilweise durchspülter Knäuel. Mit zunehmendem Molekulargewicht von **PMAAmLs** steigt demnach der Trägheitsradius in ähnlicher Weise wie es bei **PMAAmMl** der Fall ist. Im Gegensatz dazu fällt die Zunahme des STAUDINGER-Index erheblich niedriger aus als bei **PMAAmMl**. Für die Polymere vom Lactosamin-Typ (**PMAAmLl**) konnten in der Literatur keine Daten bezüglich der Trägheitsradien gefunden werden. Zwischen den Exponenten beider Beziehungen gilt der theoretische Zusammenhang  $a = 3\nu - 1$  (Kapitel 2.4). Demnach lassen sich die  $a$ -Werte aus den Exponenten der  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung zu 0.68 für **PMAAmMl** und 1.37 für **PMAAmLs** berechnen. Vor allem der Exponent im zweiten Fall weicht erheblich von dem gemessenen Wert ab, so dass dieser Zusammenhang hier nicht gegeben ist.

Deutlich wird dieses widersprüchliche Verhalten, wenn die Asymmetriefaktoren  $\rho$  nach Gleichung (2.45) der beiden Polymertypen **PMAAmMI** und **PMAAmLs** in Abhängigkeit vom mittleren Molekulargewicht betrachtet werden (Abbildung 6.4).



**Abbildung 6.4.:** Abhängigkeit der Asymmetriefaktoren  $\left(\rho = \frac{\langle R_G^2 \rangle^{1/2}}{R_H}\right)$  der neutralen Polymethacrylamidosaccharide vom Molekulargewicht.

Die Polymere vom Maltosamin-Typ weisen, mit Ausnahme eines niedrigen Wertes für das kleinste Molekulargewicht,  $\rho$ -Werte zwischen 2,0 und 2,3 auf. Eine wesentliche Veränderung mit der Zunahme der Kettenlänge lässt sich nicht erkennen. Dieses entspricht dem theoretischen Verhalten von  $\rho$  [Schmidt1981]. Im Gegensatz dazu wird für die Polymere vom Lactosylamin-Typ ein starker Anstieg des Asymmetriefaktors mit zunehmendem Molekulargewicht beobachtet. Ein solcher Verlauf wird oft für lineare Polymere in schlechten Lösungsmitteln gefunden [Burchard1983]. Als Erklärung wird vermutet, dass kürzere Polymere Lösungsmittelmoleküle besser „immobilisieren“ können, ohne mit ihnen hydrodynamische Wechselwirkungen einzugehen. Dadurch wird effektiv ein höherer hydrodynamischer Radius gefunden und der Wert für  $\rho$  sinkt. Dieser Effekt ist bei  $\Theta$ -Lösungsmitteln, das heißt relativ schlechten Lösungsmitteln, ausgeprägter als bei guten, welche stärkere Wechselwirkungen mit dem Polymer eingehen.

Die Ergebnisse lassen demnach auf folgende Reihenfolge bezüglich der Durchspülbarkeit der Knäuel bei den neutralen Polymethacrylamidosacchariden schließen:

**PMAAmLi > PMAAmMI >> PMAAmLs**

Das würde bedeuten, dass in dieser Reihenfolge die intramolekularen Wechselwirkungen der Polymere zunehmen und gleichzeitig die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel abnehmen, was eine erhöhte Knäuelichte zur Folge hätte. Durch die Wahl des Disaccharids lässt sich also ein Einfluss auf die hydrodynamischen Wechselwirkungen erkennen. Auffallend ist, dass sich vor allem die Polyvinylsaccharide mit zwei Pyranosylringen in der Zuckerseitenkette von denen mit einem geöffneten Saccharidring und einem Pyranosylring unterscheiden. Möglicherweise können durch die höhere Flexibilität der letzteren, bedingt durch die Kohlenstoffkette zwischen der Amidbindung und dem Saccharidring, die Knäuel besser mit Lösungsmittelmolekülen wechselwirken. Es käme dadurch zu einer stärkeren Aufweitung der Knäuel. Im Gegensatz dazu könnten die Seitenketten mit zwei Pyranosylringen, die lediglich über die unflexible Amidbindung dicht an dem Polymerrückrat gebunden sind, wesentlich starrer sein. Ähnliche Ergebnisse fand ANDERS bei Untersuchungen von Polymethacrylamidosacchariden auf der Basis reduktiv aminierter Saccharose heraus [Anders2002]. Diese Polvinylsaccharide besitzen analog dem **PMAAmLs** zwei Zuckerringe. Dabei wurde mit  $a = 0.28$  ebenfalls ein sehr niedriger KUHN-MARK-HOUWINK-Exponent ermittelt. Es lässt sich durchaus vermuten, dass ein flexiblerer Spacer zwischen Hauptkette und Saccharidring zu einer stärkeren Durchspülung und damit zu einem höheren Exponenten führen würde. Aber auch die Unterschiede zwischen **PMAAmMI** und **PMAAmLi** zeigen, dass bereits die Wahl zwischen Maltosamin und Lactosamin als Zuckerbaustein, welche sich lediglich in der Position von C-4 im Pyranosylring und der Verknüpfung der beiden Zucker im Disaccharid unterscheiden (Abbildung 4.1), die hydrodynamischen Eigenschaften beeinflusst. Es könnte sein, dass sich die Zuckerseitengruppen auf eine unterschiedliche Weise falten, was dazu führt, dass bei **PMAAmLi** eine etwas stärkere Durchspülung und damit Knäuelaufweitung vorliegt.

Interessant ist auch ein Vergleich mit den hydrodynamischen Eigenschaften des neutralen Polyvinylsaccharids Poly(N-methacrylamido-D-glucamin) aus einer früheren Arbeit [Wiegand2003]. In diesem Polymer liegt das offenkettige Monosaccharid D-Glucamin als Zuckerseitengruppe vor. Es entspricht damit dem **PMAAmMI**, sofern der Saccharidring durch eine weitere Hydroxylgruppe substituiert wird. Ein Vergleich der KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehungen dieser beiden Polymere macht jedoch keinen Sinn, da das Monomer N-Methacrylamido-D-glucamin ein niedrigeres Molekulargewicht aufweist als das N-Methacrylamido-maltitol. Es werden daher

die  $[\eta]$ - $\overline{P}_w$ -Beziehungen (6.1) herangezogen, welche nach den Gleichungen (6.2) und (6.3) aus den KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehungen ermittelt werden können.

$$[\eta] = K_{[\eta], \overline{P}_w} \cdot \overline{P}_w^a \quad (6.1)$$

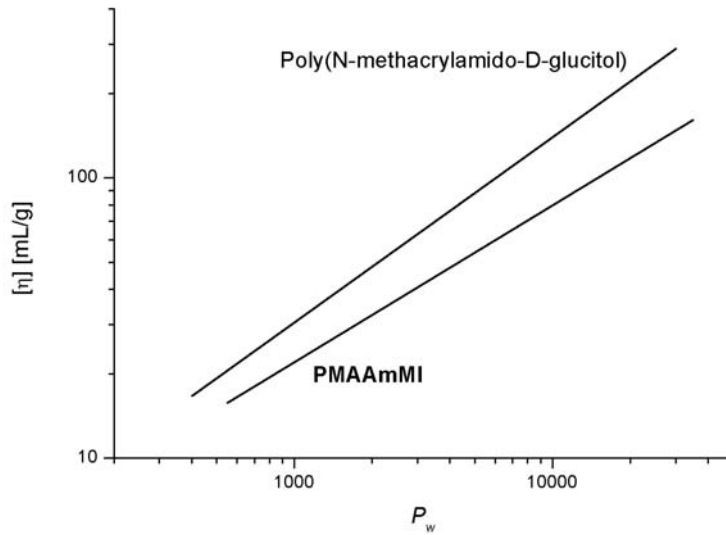
mit

$$K_{[\eta], \overline{P}_w} = K_{[\eta]} \cdot M_{Mon.}^a \quad (6.2)$$

$$\overline{P}_w = \frac{\overline{M}_w}{M_{Mon.}} \quad (6.3)$$

$M_{Mon.}$  = Molekulargewicht des Monomeren

In Abbildung 6.5 sind die  $[\eta]$ - $\overline{P}_w$ -Beziehungen der verschiedenen Polymethacrylamidosaccharide zusammengefasst.



**Abbildung 6.5.:** Vergleich der  $[\eta]$ - $\overline{P}_w$ -Beziehungen von **PMAAmMI** und Poly(N-methacrylamido-D-glucitol) [Wiegand2003].

Es fällt auf, dass bei gleicher Kettenlänge das Polymer mit einem Monosaccharid als Zuckerkomponente höhere STAUDINGER-Indices aufweist als **PMAAmMI**.



Auch der Exponent der  $[\eta]-\bar{P}_w$ -Beziehung, der dem der KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung entspricht, ist mit 0.66 höher. Offensichtlich führt der Einbau eines Saccharidringes in der Zuckerseitenkette zu einer Erniedrigung der Solvatationskräfte, so dass das Polymer weniger aufgeweitet wird. Offenkettige Zuckerbausteine scheinen, womöglich aufgrund einer höheren Flexibilität, mit Wassermolekülen stärkere Wechselwirkungen einzugehen als Pyranosylringe. Dieser Befund lässt sich auch auf das Polymethacrylamidosaccharid **PMAAmLs** mit zwei Ringen, wie gezeigt, übertragen.

### Carboxymethylierte Polymethacrylamidosaccharide

Die Konstanten und Exponenten der KUHN-MARK-HOUWINK- und  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}-\bar{M}_w$ -Beziehungen der carboxymethylierten Polyvinylsaccharide sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Auch hier lassen sich die zum Teil großen Fehler der Konstanten auf den betrachteten Molekulargewichtsbereich zurückführen. Die Diagramme mit den linearen Regressionen zur Berechnung der aufgeführten Daten können dem Anhang A.3 entnommen werden.

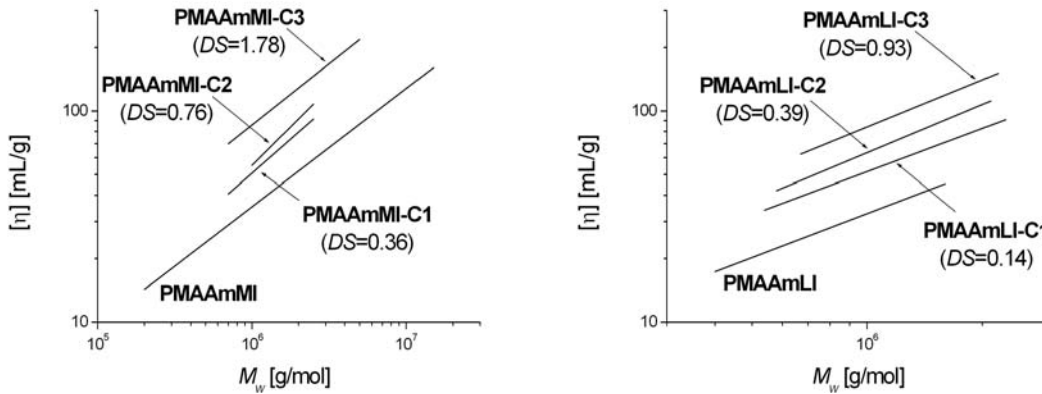
**Tabelle 6.2.:** Konstanten und Exponenten der KUHN-MARK-HOUWINK- und  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}-\bar{M}_w$ -Beziehungen der carboxymethylierten Polymethacrylamidosaccharide in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Polymer	$DS^*$	$K_{[\eta]} \cdot 10^{-3}$	$a$	$K_{R_G} \cdot 10^{-3}$	$\nu_{R_G}$
<b>PMAAmMI-C1</b>	0.36	$7.37 \pm 4.64$	$0.64 \pm 0.04$	$10.6 \pm 9.9$	$0.59 \pm 0.07$
<b>PMAAmMI-C2</b>	0.76	$2.31 \pm 1.86$	$0.73 \pm 0.06$	$18.1 \pm 18.3$	$0.55 \pm 0.07$
<b>PMAAmMI-C3</b>	1.78	$28.5 \pm 34.7$	$0.58 \pm 0.09$	$9.41 \pm 5.19$	$0.61 \pm 0.04$
<b>PMAAmLI-C1</b>	0.14	$4.30 \pm 1.33$	$0.68 \pm 0.02$	$0.85 \pm 0.56$	$0.76 \pm 0.05$
<b>PMAAmLI-C2</b>	0.39	$1.75 \pm 0.19$	$0.76 \pm 0.01$	$0.059 \pm 0.062$	$0.95 \pm 0.08$
<b>PMAAmLI-C3</b>	0.93	$3.06 \pm 1.19$	$0.74 \pm 0.03$	$0.083 \pm 0.097$	$0.94 \pm 0.08$

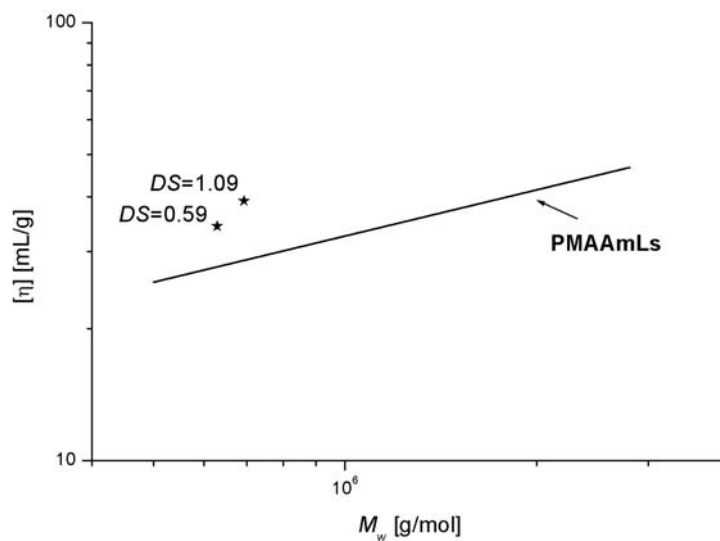
\*Ermittelt durch Polyelektrolyttitration.

In den Abbildungen 6.6 und 6.7 sind die KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehungen der carboxymethylierten Polymethacrylamidosaccharide aufgeführt, um die Abhängigkeit der hydrodynamischen Eigenschaften vom Substitutionsgrad zu verdeutlichen. Die Auftragung erfolgt innerhalb der untersuchten Molmassenbereiche. Da für die Derivate von **PMAAmLs** keine homologen Reihen vorlagen, sind die Daten der beiden carboxymethylierten Polymere zusammen mit der  $[\eta]-\bar{M}_w$ -Beziehung des neu-

tralen Polymers in Abbildung 6.7 dargestellt.



**Abbildung 6.6.:** Abhängigkeit des STAUDINGER-Index vom Molekulargewicht für carboxymethylierte Polymethacrylamidosaccharide mit unterschiedlichem Substitutionsgrad.



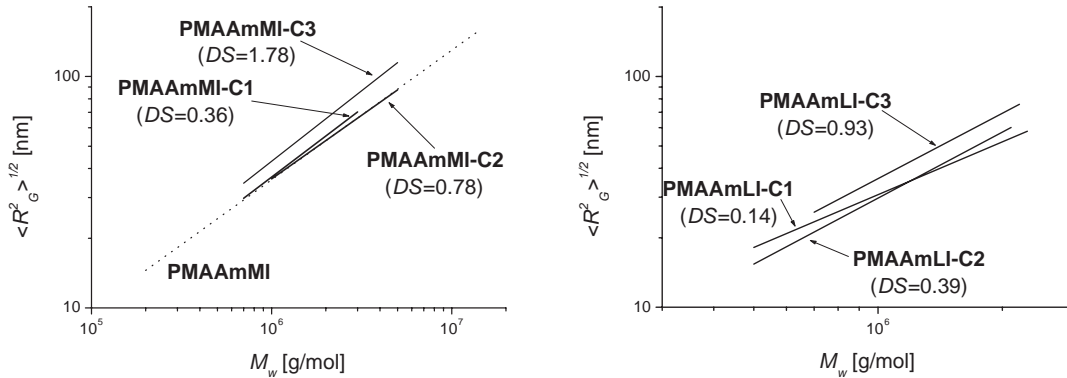
**Abbildung 6.7.:** Vergleich des STAUDINGER-Index von **PMAAmLs** und zwei carboxymethylierten Derivaten (**PMAAmLsC-1** und **PMAAmLsC-2**).

Bei allen drei Polymethacrylamidosaccharid Varianten wird deutlich, dass die viskositätsteigernde Wirkung mit dem Grad der Carboxymethylierung zunimmt. Dabei scheint, wie anhand der Umsetzungen von **PMAAmLI** zu erkennen ist, bereits eine

Modifizierung von im Mittel lediglich 14 % ( $DS = 0.14$ ) der Disaccharideinheiten eine deutliche Steigerung des STAUDINGER-Index im Vergleich zum neutralen Homopolymer zur Folge zu haben. Bei **PMAAmMI** fällt dieser Verlauf nicht so deutlich aus. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass bei diesen Polymeren zum einen der betrachtete Molmassenbereich für **PMAAmMI-C1** und **PMAAmMI-C2** niedriger ist und zum anderen die Regressionen höhere Standardabweichungen aufweisen (Tabelle 6.2). Für die Derivate von **PMAAmLs** (Abbildung 6.7) erscheint eine Interpretation noch schwieriger, weil keine homologen Reihen der carboxymethylierten Polymere vorlagen.

Die viskositätssteigernde Wirkung kann im wesentlichen zwei Ursachen haben. Auf der einen Seite kann eine verstärkte Aufweitung der Knäuel, hervorgerufen etwa durch elektrostatische Abstoßungen der Carboxylatgruppen untereinander, zu höheren Viskositäten führen. Durch den Zusatz niedermolekularer Elektrolyte bei den Messungen wurde versucht, eine solche Abstoßung weitestgehend zu kompensieren. Auf der anderen Seite kann auch eine höhere inhärente Solvation der Carboxylatgruppen größere hydrodynamische Radien nach sich ziehen. Dieses würde ebenfalls höhere Viskositäten bei gleicher Kettenlänge hervorrufen. Für die erste Begründung würde eine Zunahme des Exponenten  $a$  der KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung sprechen. Werden die  $a$ -Werte der carboxymethylierten Polymethacrylamidosaccharide mit denen der entsprechenden neutralen Polymere in Tabelle 6.1 verglichen, so kann sowohl für **PMAAmMI** als auch für **PMAAmLI** eine geringe Erhöhung festgestellt werden. Der Exponent für **PMAAmMI-C3** fällt jedoch mit 0.58 aus dieser Reihe hinaus. Für ihn wurde allerdings auch mit 15.5 % ( $\pm 0.09$ ) die höchste Standardabweichung ermittelt, so dass dieser Wert kritisch betrachtet werden muss. Im Fall des Polymers **PMAAmLI** steigt der Exponent von 0.69 des neutralen auf 0.74 für das am höchsten substituierte Polymer. Für **PMAAmMI** wird eine Veränderung von  $a = 0.56$  bis 0.73 (**PMAAmMI-C2**) beobachtet. Es scheint nach den allgemeinen Deutungen der Exponenten tatsächlich zu einer etwas höheren Knäuelaufweitung durch die Carboxylatgruppen gekommen zu sein. Die Veränderungen der  $a$ -Werte sind jedoch nicht sehr ausgeprägt. Möglicherweise trifft auch die zweite Begründung, einer höheren Solvation der Carboxylatgruppen, zu.

In Abbildung 6.8 sind die  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehungen der carboxymethylierten Polymethacrylamidosaccharide von **PMAAmMI** und **PMAAmLI** innerhalb der untersuchten Molmassenbereiche zusammengefasst.

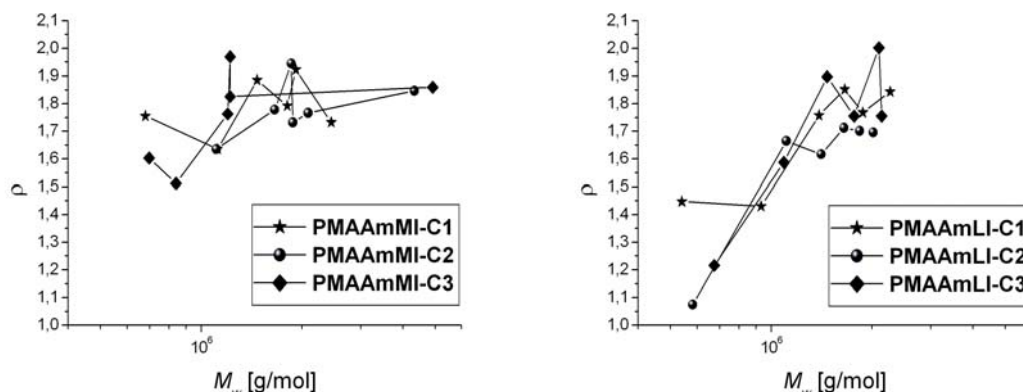


**Abbildung 6.8.:** Vergleich der  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehungen der carboxymethylierten Polymethacrylamidosaccharide.

Es fällt auf, dass erst bei höher substituierten Polymeren signifikant größere Trägheitsradien bei gleichen mittleren Molekulargewichten gemessen wurden. So überlagern sich die Graphen der Polymere **PMAAmMI-C1** und **PMAAmMI-C2** mit dem des neutralen Polymers. Erst **PMAAmMI-C3**, mit einem Substitutionsgrad von 1.78, zeigt höhere Radien. Ähnlich ist die Situation für die umgesetzten Polymere von **PMAAmLI**. Auch hier liegen die Trägheitsradien der niedriger substituierten Polyelektrolyte in einem engen Bereich, während erst das höher substituierte **PMAAmLI-C3** größere Werte für  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$  aufweist. Von der neutralen Verbindung **PMAAmLI** konnte in der Literatur keine  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung gefunden werden. Die mittleren Trägheitsradien werden demnach durch den Substitutionsgrad nicht so stark beeinflusst, wie es bei dem STAUDINGER-Index und damit dem hydrodynamischen Radius der Fall ist. Dieses kann als ein Hinweis dafür gedeutet werden, dass für die Zunahme des STAUDINGER-Index mit dem Substitutionsgrad weniger eine Knäuelaufweitung verantwortlich ist, welche auch zu höheren Trägheitsradien führen würde. Zumindest bei niedrigen Substitutionsgraden scheint vielmehr eine größere Solvatationshülle die Viskosität signifikant zu erhöhen. Erst bei einer größeren Ladungsdichte werden auch höhere Trägheitsradien gefunden. Ebenso muss berücksichtigt werden, dass eine elektrostatische Abstoßung der Carboxylatgruppen, welche zu einer Knäuelaufweitung führen würde, nur erfolgen kann, wenn sich die Gruppen räumlich nahe genug kommen. Bei geringer Substitution ist das jedoch nicht zu erwarten.

In Abbildung 6.9 sind die Asymmetriefaktoren  $\rho$  der carboxymethylierten Polymere

in Abhängigkeit vom Molekulargewicht aufgetragen.



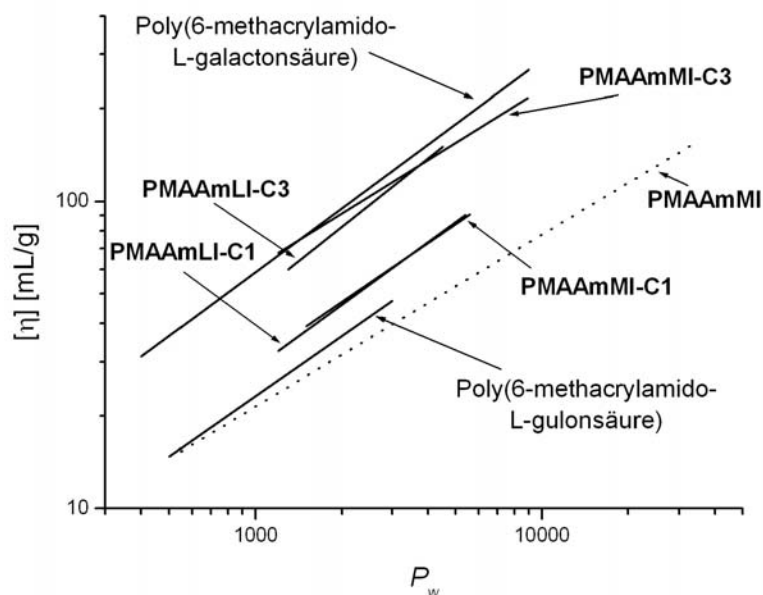
**Abbildung 6.9.:** Abhängigkeit der Asymmetriefaktoren der carboxymethylierten Polymethacrylamidosaccharide vom Molekulargewicht und vom Substitutionsgrad.

Wie bereits bei dem neutralen **PMAAmMI** diskutiert, wird ab einem mittleren Molekulargewicht größer als ungefähr einer Millionen g/mol keine signifikante Änderung des Faktors deutlich. Unterhalb dieser Grenze weisen besonders die  $\rho$ -Werte der modifizierten Polymere vom Lactosamin-Typ niedrigere Faktoren auf. Die mittleren Werte für  $\rho$  im Bereich höherer Molmassen schwanken, ähnlich wie bei **PMAAmMI** in Abbildung 6.4, für alle carboxymethylierten Polymere zwischen 1.7 und 1.9. Dabei ist keine deutliche Abhängigkeit mit dem Substitutionsgrad erkennbar. Durch die Carboxymethylierung kann demnach keine Veränderung der Symmetrie der Knäuelstruktur gedeutet werden. Neben den Asymmetriefaktoren können die Exponenten der hydrodynamischen Beziehungen auch direkt miteinander verglichen werden. Wie auch im Fall der neutralen Polymethacrylamidosaccharide kann der Zusammenhang  $a = 3\nu - 1$  hier nicht bestätigt werden. Danach werden für die carboxymethylierten Polymere mit Maltosamin als Saccharidkomponente theoretische  $a$ -Werte zwischen 0.65 und 0.83 berechnet. Im Fall der auf Lactosamin basierenden Polyvinylsaccharide liegen die berechneten Werte zwischen 1.28 und 1.82 und damit signifikant über den Daten in Tabelle 6.2. Eine Begründung für eine solche Abweichung lässt sich aufgrund der vorliegenden Werte nicht finden. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Beziehung zwischen den beiden Exponenten, die aus der FOX-FLORY-Theorie hervorgeht, bei vielen Polymeren, vor allem solchen, die in Lösung als undurchspülte Knäuel vorliegen, nicht gefunden wird [Elias1999]. Möglicherweise trifft daher diese

Theorie bei den hier untersuchten Polyvinylsacchariden nicht zu. So können etwa Vernetzungen oder Verzweigungen höhermolekularer Polyvinylsaccharide, die zu vergleichsweise niedrigen hydrodynamischen Volumina führen würden, nicht ausgeschlossen werden. Das könnte bedeuten, dass kurzkettige Polymere in Lösung eine andere, stärker durchspülte Struktur aufweisen als langkettige Polyvinylsaccharide. Um solche Einflüsse zu untersuchen wäre es erforderlich, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzustellen, die sich über einen größeren Molekulargewichtsbereich erstrecken und erheblich mehr Messpunkte aufweisen. Dadurch sollte es möglich sein, festzustellen, ob die Exponenten tatsächlich über den gesamten Molekulargewichtsbereich konstant sind.

Die hier vorgestellten carboxymethylierten Polymere lassen sich mit zwei weiteren anionischen Polymethacrylamidosacchariden aus der Dissertation von A. WIEGAND vergleichen [Wiegand2003]. Bei ihnen handelt es sich um Poly(6-methacrylamido-L-gulonsäure) und um Poly(6-methacrylamido-L-galactonsäure). In beiden Fällen wurden reduktiv aminierte Uronsäuren von Glucose bzw. Galactose als Aminosaccharide zur Monomersynthese verwendet. Es resultierten Polymere mit offenkettigen Monosaccharidseitengruppen, deren Hydroxylgruppe an der C-6-Position zur Säurefunktion oxidiert ist. Beide Typen unterscheiden sich lediglich durch die Stellung der OH-Gruppe am C-4 Kohlenstoffatom. Zum besseren Vergleich jener Polyvinylsaccharide mit denen dieser Arbeit werden wiederum die  $[\eta]$ - $\overline{P}_w$ -Beziehungen in Abbildung 6.10 auf Seite 103 herangezogen.

Die Polymere vom Typ Poly(6-methacrylamido-L-galactonsäure) weisen etwas höhere STAUDINGER-Indices bei gleicher Kettenlänge auf als die am weitesten carboxymethylierten Polymere auf der Basis reduktiv aminierter Disaccharide. Im Vergleich zu **PMAAmLi-C3** ist das nicht weiter verwunderlich. Beide Polymertypen besitzen eine ähnliche mittlere Anzahl anionischer Ladungen in der Zuckerkomponente (**PMAAmLi-C3**: 0.93 Ladungen/Monomereinheit; Poly(6-methacrylamido-L-gulonsäure): 1.0 Ladungen/Monomereinheit). Auffällig ist, dass auch die viskositätssteigernde Wirkung von **PMAAmMi-C3** mit 1.78 Ladungen pro Monomereinheit in diesem Bereich liegt. Die Polymere Poly(6-methacrylamido-L-gulonsäure) zeigen ein völlig anderes Verhalten. Ihre STAUDINGER-Indices liegen im Bereich der neutralen Polyvinylsaccharide **PMAAmI**. Dieses ist insofern bemerkenswert, da sich die Gulonsäure von der Galactonsäure, wie erwähnt, lediglich in einer Position innerhalb der Zuckergruppe unterscheidet.



**Abbildung 6.10.:** Vergleich der  $[\eta]-\overline{P}_w$ -Beziehungen der carboxymethylierten Polymethacrylamidosaccharide mit Poly(6-methacrylamido-L-gulonsäure) und Poly(6-methacrylamido-L-galactonsäure) aus Literaturdaten [Wiegand2003].

### Sulfatierte Polymethacrylamidosaccharide

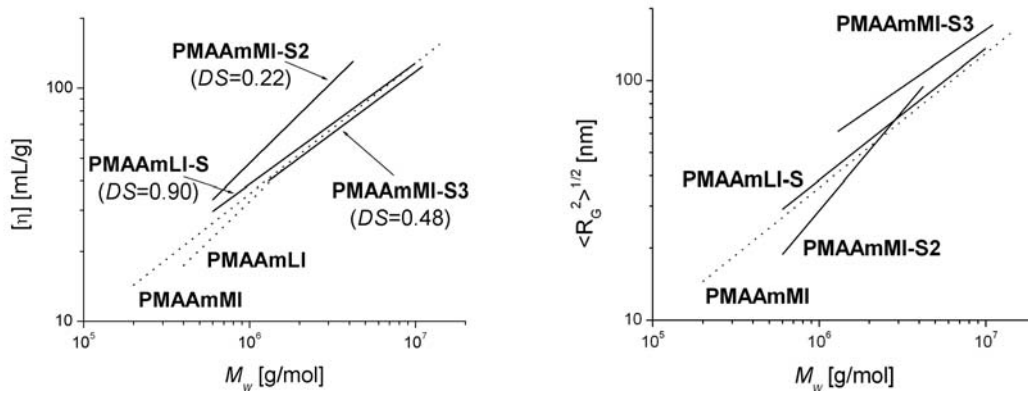
Für die Diskussion der hydrodynamischen Eigenschaften sulfatierter Polymethacrylamidosaccharide standen zwei homologe Reihen modifizierter Polymere vom Maltosamin-Typ (**PMAAmMI-S2**, **PMAAmMI-S3**) und eine Reihe vom Lactosamin-Typ (**PMAAmLI-S**) zur Verfügung. Die Ergebnisse der linearen Regressionen bezüglich der KUHN-MARK-HOUWINK- und der  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}-\overline{M}_w$ -Beziehungen sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die dazugehörigen Diagramme befinden sich in Anhang A.3.

In Abbildung 6.11 sind die Beziehungen der sulfatierten Polymere zusammen aufgeführt. Zum Vergleich sind auch die entsprechenden Beziehungen der neutralen Polymere mit aufgetragen.

**Tabelle 6.3.:** Konstanten und Exponenten der KUHN-MARK-HOUWINK- und  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehungen der sulfatierten Polymethacrylamidosaccharide in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Polymer	$DS^*$	$K_{[\eta]} \cdot 10^{-3}$	$a$	$K_{R_G} \cdot 10^{-3}$	$\nu_{R_G}$
<b>PMAAmMI-S2</b>	0.22	$3.01 \pm 1.64$	$0.70 \pm 0.04$	$0.301 \pm 0.264$	$0.83 \pm 0.06$
<b>PMAAmMI-S3</b>	0.48	$23.0 \pm 60.9$	$0.53 \pm 0.17$	$71.3 \pm 74.7$	$0.48 \pm 0.07$
<b>PMAAmLI-S</b>	0.90	$29.4 \pm 35.0$	$0.52 \pm 0.08$	$19.3 \pm 27.7$	$0.55 \pm 0.10$

\*Ermittelt durch Polyelektrolyttitration.



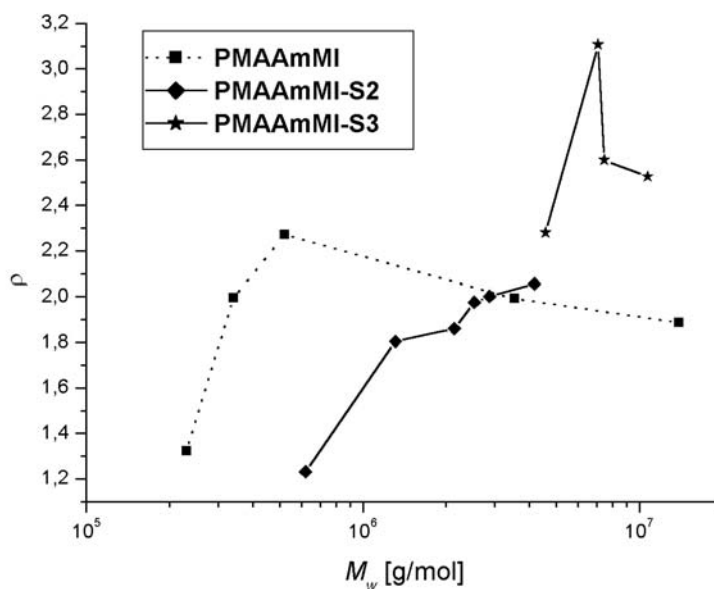
**Abbildung 6.11.:** Vergleich der KUHN-MARK-HOUWINK- und  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehungen der sulfatierten Polymethacrylamidosaccharide.

Im Fall von **PMAAmMI** hat die Sulfatierung mit einem Substitutionsgrad von 0.22 (**PMAAmMI-S2**) sowohl zu einer Erhöhung der viskositätssteigernden Wirkung als auch zu einem höheren KUHN-MARK-HOUWINK-Exponenten geführt. Die Trägheitsradien wurden durch die Umsetzung jedoch nicht wesentlich erhöht. Es kann daher von einer etwas größeren Knäuelaufweitung ausgegangen werden. Da jedoch die Trägheitsradien im Bereich der neutralen Verbindungen liegen, wird wahrscheinlich eine stärkere Solvation aufgrund der Sulfatgruppen, ähnlich wie bei den carboxymehtylierten Derivaten, vorliegen. Eine weitere Erhöhung der Umsetzung zu einem Substitutionsgrad von 0.48 (**PMAAmMI-S3**) führte allerdings zu Polymeren mit bedeutend anderen hydrodynamischen Eigenschaften. So wurden durch die höhere Ladungsdichte zwar größere Trägheitsradien gefunden, allerdings liegen die STAUDINGER-Indices im Bereich der neutralen Polymethacrylamidosaccharide vom



Maltosamintyp. Sowohl der Exponent der KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung als auch der der  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung lassen für diese Polyelektrolyte auf gering aufgeweitete Knäuel im Bereich des  $\Theta$ -Zustands schließen. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Standardabweichung für  $a = 0.53$  mit  $\pm 0.17$  relativ hoch ist, so dass keine eindeutige Interpretation zulässig ist. Dennoch kann vermutet werden, dass die geringe Knäuelaufweitung und die niedrigen STAUDINGER-Indices durch hohe intramolekulare Wechselwirkungen verursacht werden. Es ist denkbar, dass durch Kondensation der Sulfatgruppen mit freien Hydroxylgruppen zu Estern, wie es bereits in Kapitel 4.2.2 beschrieben wurde, eine hohe Knäuelichte resultierte. Ähnlich verhält es sich mit dem sulfatierten Polymer **PMAAmLI-S** vom Lactosamin-Typ mit einem vergleichsweise hohen Substitutionsgrad von 0.90. Auch hierbei wurde ein niedriger  $a$ -Wert im Bereich des  $\Theta$ -Zustands ermittelt. Ebenso liegen die STAUDINGER-Indices und die Trägheitsradien nur geringfügig über denen neutraler Polymethacrylamidosaccharide.

Weitere Hinweise auf intramolekulare Vernetzungen ergeben sich aus den Asymmetriefaktoren  $\rho$  der sulfatierten Polymethacrylamidosaccharide in Abbildung 6.12.



**Abbildung 6.12.:** Vergleich der  $\rho$ -Werte der sulfatierten Polymethacrylamidosaccharide von **PMAAmMI** in Abhängigkeit vom Molekulargewicht.

Das Verhalten der Asymmetriefaktoren im Bereich niedriger Molekulargewichte wurde bereits auf Seite 94 diskutiert. Für höhere Molekulargewichte schwanken die Daten von **PMAAmMI-S2** zwischen 1.8 und 2.1 und liegen damit im Bereich des neutralen Polymers **PMAAmMI**. Anders verhält es sich bei dem höher substituierten Derivat **PMAAmMI-S3**. Die Werte dieser Polyelektrolyte schwanken zwischen 2.2 und 3.2. Für solch hohe Werte lassen sich zwei Erklärungen finden. Auf der einen Seite könnten die Polymere stark unsymmetrische Knäuelstrukturen aufweisen, wie es in Abbildung 2.12 dargestellt ist. Auf der anderen Seite könnten jedoch auch intramolekular vernetzte Polymere besonders niedrige hydrodynamische Radien aufweisen, was zu hohen  $\rho$ -Werten führt. Die bisherigen Betrachtungen lassen im Fall von **PMAAmMI-S3** auf die zweite Erklärung schließen.

## 6.2. Polymaleinsäureamidosaccharide

Sämtliche hydrodynamischen Messungen der Polymaleinsäureamidosaccharide wurden in Elektrolytlösungen durchgeführt, um Polyelektrolyteffekte auszuschließen. Die mittleren Molekulargewichte und Trägheitsradien wurden mittels eines GPC-MALLS-Systems gemessen. Um Adsorptionseffekte der Polyelektrolyte zu verhindern, wurde dazu das Laufmittel mit einem Phosphat-Puffersystem ( $pH = 8.0$ ) versetzt. Die Trennfähigkeit der GPC-Säule reichte jedoch nicht aus, um die Polydispersitäten der Polymere hinreichend genau zu bestimmen, so dass sich die Diskussion wiederum auf die Gewichtsmittel der Trägheitsradien und der Molekulargewichte beschränkt. Alle Messdaten sind im Anhang A.2 in Tabelle A.2 aufgeführt.

In Tabelle 6.4 sind die Ergebnisse der Regressionsanalysen zur Bestimmung der KUHN-MARK-HOUWINK- und  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehungen zusammengefasst. Die entsprechenden Diagramme können dem Anhang A.3 entnommen werden. Mit in Tabelle 6.4 aufgeführt ist die jeweilige Ladungsdichte  $LD$  der Polyelektrolyte. Damit wird die Anzahl der Ladungen auf 100 Atome im Polymerrückgrat beschrieben. Die Werte lassen sich aus dem Anteil  $m_1$  der Saccharidmonomereinheiten im Polymer nach Gleichung (6.4) berechnen.

$$LD = \left( \sum_i \frac{m_i \cdot z_i}{N_{C_i}} \right) \cdot 100 \quad (6.4)$$

- $m_i$  = molarer Anteil von Monomer  $i$  im Polymer  
 $z_i$  = Ladungszahl von Monomer  $i$   
 $N_{C_i}$  = Anzahl der C – Atome von Monomer  $i$  in der Hauptkette

**Tabelle 6.4.:** Konstanten und Exponenten der KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung und der  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung der Polymaleinsäureamidosaccharide in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Polymer	$LD^*$	$K_{[\eta]} \cdot 10^{-3}$	$a$	$K_{R_G} \cdot 10^{-3}$	$\nu_{R_G}$
<b>P(MSAmLi-VFAm)</b>	22	$63.7 \pm 42.1$	$0.55 \pm 0.05$	$1.63 \pm 0.53$	$0.75 \pm 0.02$
<b>P(MSAmLi-VAAm)</b>	19	$32.3 \pm 66.0$	$0.55 \pm 0.14$	$0.056 \pm 0.027$	$1.00 \pm 0.03$
<b>P(MSAmLi-VP)</b>	21	$29.8 \pm 22.3$	$0.58 \pm 0.05$	$1.55 \pm 0.48$	$0.75 \pm 0.02$
<b>P(MSAmLs-VFAm)</b>	22	$395 \pm 246$	$0.39 \pm 0.04$	$0.21 \pm 0.15$	$0.91 \pm 0.05$
<b>P(MSAmLs-VAAm)</b>	22	$335 \pm 230$	$0.39 \pm 0.05$	$0.012 \pm 0.020$	$1.10 \pm 0.11$

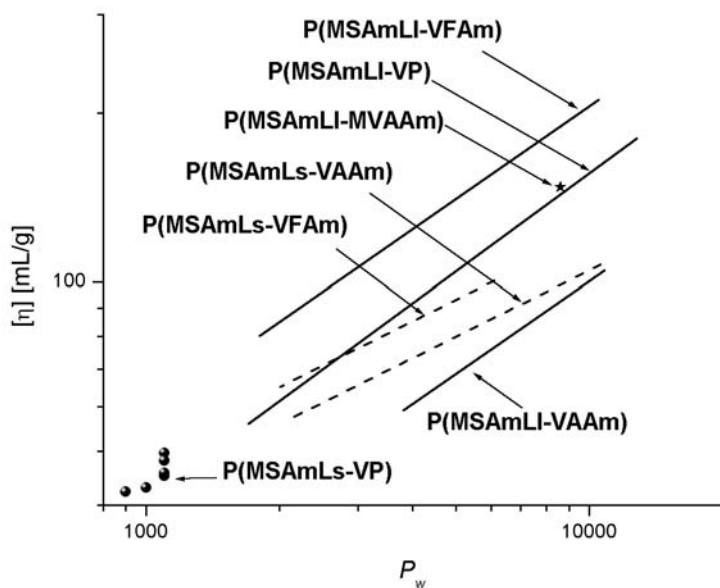
\* $LD$ : Ladungsdichte in der Hauptkette (Anzahl der Ladungen auf 100 C-Atome).

Um die Ergebnisse der verschiedenen Copolymere besser untereinander vergleichen zu können, ist es sinnvoll, anstatt der mittleren Molekulargewichte die mittleren Polymerisationsgrade zu betrachten. In Abbildung 6.13 sind daher die  $[\eta]$ - $\overline{P}_w$ -Beziehungen der Polyelektrolyte in dem jeweils untersuchten Molekulargewichtsbereich aufgetragen. Die Berechnung der Konstanten erfolgte nach Gleichung (6.2). Um die Polymerisationsgrade nach Gleichung (6.3) zu bestimmen, wird von einem theoretischen mittleren Molekulargewicht  $\overline{M}_{Mon.}$  einer Monomereinheit ausgegangen, das sich aus den Molekulargewichten der beteiligten Comonomere nach der im Polymer auftretenden molaren Anteile errechnen lässt (Gleichung (6.5)).

$$\overline{M}_{Mon.} = \sum_i m_i \cdot M_{Mon.i} \quad (6.5)$$

- $m_i$  = molarer Anteil von Monomer  $i$  im Polymer  
 $M_{Mon.i}$  = Molekulargewicht von Monomer  $i$

Von **P(MSAmLs-VP)** konnten keine entsprechenden Beziehungen erstellt werden, da die Kettenlänge des Ausgangspolymers zu klein war, um durch Ultraschalldegradation eine homologe Reihe über einen ausreichend großen  $\overline{P}_w$ -Bereich zu erhalten. Ebenso wurde von **P(MSAmLI-MVAAm)** keine homologe Reihe erstellt.



**Abbildung 6.13.:**  $[\eta]-\overline{P}_w$ -Beziehungen der Polymaleinsäureamidosaccharide.

Die Werte der KUHN-MARK-HOUWINK-Exponenten in Tabelle 6.4 und die Abhängigkeiten der STAUDINGER-Indices von der Kettenlänge in Abbildung 6.13 lassen einen deutlichen Einfluss sowohl des Zuckermonomers als auch des Vinylamids als Comonomer auf die hydrodynamischen Eigenschaften der Polymaleinsäureamidosaccharide erkennen. Ein Vergleich der KUHN-MARK-HOUWINK-Exponenten zeigt, dass für die Polymere auf der Basis des Lactosamin-Monomers **MSAmLI**  $a$ -Werte zwischen 0.55 und 0.58 ermittelt wurden. Im Gegensatz dazu führten die Polymerisationen des auf Lactosylamin basierenden Monomers **MSAmLs** mit zwei Pyranosylringen in der Saccharidseitengruppe zu Polymeren mit deutlich niedrigeren Exponenten von 0.39. In beiden Fällen kann nach Tabelle 2.1 von relativ kompakten Knäuel mit geringer Durchspülung bzw. Aufweitung ausgegangen werden. Allerdings scheinen die intramolekularen Wechselwirkungen bei den **MSAmLs**-Copolymeren größer zu sein, woraus Exponentenwerte unterhalb der  $\Theta$ -Bedingungen ( $a_\Theta = 0.5$ ) resultieren. Wie schon bei den Eigenschaften der Polymethacrylamidosaccharide dis-

kutiert wurde, könnte eine höhere Flexibilität durch den offenen Saccharidbaustein in **MSAmLi** eine Ursache für die etwas bessere Solvatation der entsprechenden Copolymere sein. Die Wahl des Vinylamids hingegen übt, wie anhand der Steigungen deutlich wird, offensichtlich keinen signifikanten Einfluss auf die Knäuelaufweitung aus.

Anders verhält es sich jedoch mit den ermittelten STAUDINGER-Indices der Polyelektrolyte. Anhand Abbildung 6.13 wird deutlich, dass mit dem verwendeten Vinylamid die Stärke der viskositätssteigernden Wirkung erheblich beeinflusst wird. Dabei kann vor allem für die **MSAmLi**-Polymere folgende Reihenfolge bezüglich der Höhe der STAUDINGER-Indices bei gleicher Kettenlänge festgestellt werden:

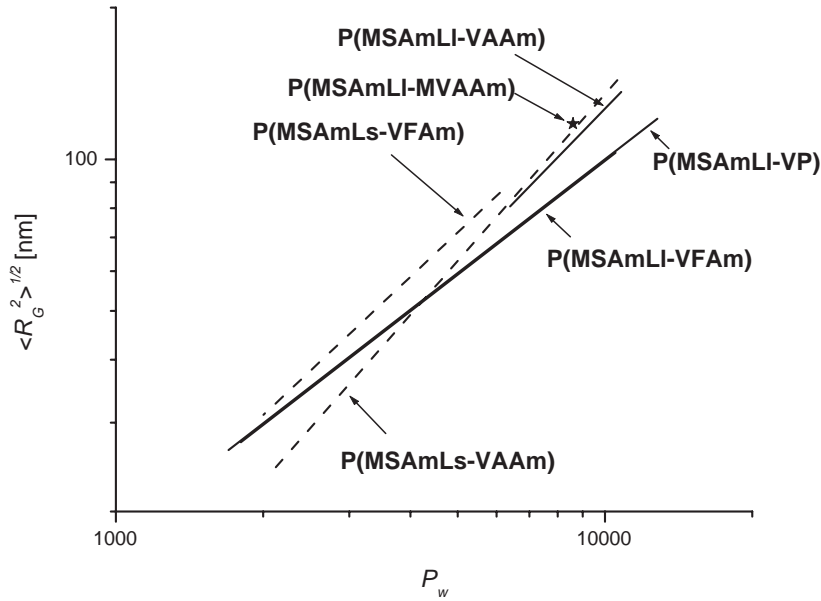
$$\mathbf{VAAm} < \mathbf{VP} \approx \mathbf{MVAAm} < \mathbf{VFAm}$$

Für die **MSAmLs**-Copolymere können nur über N-Vinylformamid und N-Vinylacetamid Aussagen getroffen werden. Zwar sind die Unterschiede nicht so deutlich wie bei den **MSAmLi**-Derivaten aber auch hier konnten durch die Copolymerisation mit **VFAm** Polymere mit höheren  $[\eta]$ -Werten synthetisiert werden als es mit **VAAm** der Fall war. Die Polymere vom Typ **P(MSAmLs-VP)** wiesen zu niedrige Polymerisationsgrade auf, um entsprechende Aussagen treffen zu können.

Als Ursachen für diese Reihenfolge könnten sterische Unterschiede und verschiedene Polaritäten der eingebauten Vinylamide genannt werden. So weisen N-Vinylpyrrolidon und N-Methylvinylacetamid eine höhere sterische Beanspruchung auf als das kleinere N-Vinylacetamid. Es könnten daraus größere hydrodynamische Radien bzw. STAUDINGER-Indices resultieren. Das noch kleinere N-Vinylformamid hingegen besitzt die größte Polarität und damit auch eine größere Solvatationshülle. Dieses ist möglicherweise der Grund für die relativ hohen  $[\eta]$ -Werte der **VFAm**-Copolymere.

Für die  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{P}_w$ -Beziehungen der Polymaleinsäureamidossaccharide wurden, im Vergleich zu den  $[\eta]$ - $\overline{P}_w$ -Beziehungen, andere Zusammenhänge beobachtet, wie es in Abbildung 6.14 auf Seite 110 dargestellt ist.

Die Trägheitsradien der Polymere bei gleicher Kettenlänge liegen in einem sehr engen Bereich. Offensichtlich ist im Gegensatz zu den STAUDINGER-Indices keine so signifikante Abhängigkeit von dem Comonomer zu erkennen. Unterschiede lassen sich jedoch anhand der Steigungen in den Auftragungen bzw. der damit zusammenhängenden Exponenten erkennen. So liegen die  $\nu_{RG}$ -Werte der Polymere **P(MSAmLi-VFAm)** und **P(MSAmLi-VP)** mit je 0.75 unterhalb der der übrigen

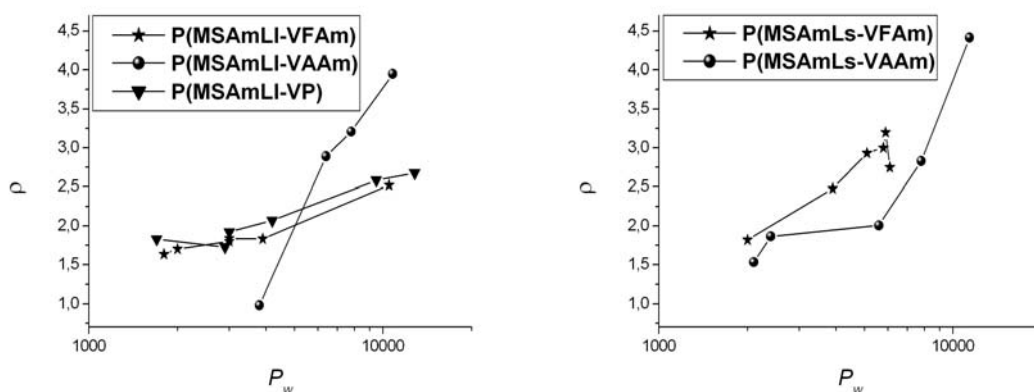


**Abbildung 6.14.:**  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{P}_w$ -Beziehungen der Polymaleinsäureamidosaccharide.

Copolymere ( $0.91 < \nu_{RG} < 1.10$ ). Dieses ist insbesondere für die beiden Typen mit **MSAmLs** als Saccharidkomponente erstaunlich. Beide weisen nämlich vergleichsweise niedrige KUHN-MARK-HOUWINK-Exponenten auf, so dass dieser Trend auch für die Trägheitsradien zu erwarten gewesen wäre. Werden etwa die  $a$ -Werte mittels des Zusammenhangs  $a = 3\nu - 1$  aus den Exponenten der  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{P}_w$ -Beziehung berechnet, so liegen diese mit Werten zwischen 1.25 und 2.3 und somit ähnlich wie auch bei den carboxymethylierten Polymethacrylamidosacchariden (Kapitel 6.1) erheblich oberhalb der aus den Messungen gefundenen Daten in Tabelle 6.4. Ob für diesen Widerspruch verschieden ausgeprägte Vernetzungen oder aber Unterschiede in der Knäuelstruktur ausschlaggebend sind, lässt sich anhand der Ergebnisse nicht beurteilen. Die geringen Unterschiede bezüglich der Größe der Trägheitsradien hingegen lassen sich möglicherweise mit den kompakten und wenig durchspülten Knäuelstrukturen erklären. Eine Aufweitung der Knäuelstrukturen würde sowohl zu höheren Trägheitsradien als auch zu höheren STAUDINGER-Indices führen. Wahrscheinlich beruhen die unterschiedlichen viskositätssteigernden Wirkungen der Polymaleinsäureamidosaccharide aber im wesentlichen auf eine veränderte Solvatationshülle. Dieses hätte lediglich einen deutlichen Einfluss auf die STAUDINGER-Indices

und nicht so sehr auf die mittleren Trägheitsradien wie es hier beobachtet wird.

Ein Vergleich zwischen den hydrodynamischen Radien, die aus den Viskosimetrie-messungen hervorgehen, und den Trägheitsradien lässt sich wiederum gut anhand der Asymmetriefaktoren  $\rho$  der untersuchten Polymere diskutieren. In Abbildung 6.15 sind die Faktoren der einzelnen Polymere in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad zusammengefasst.



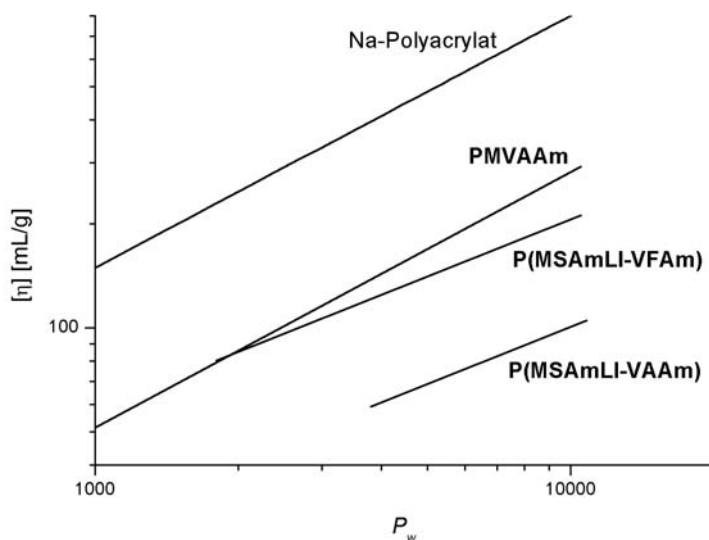
**Abbildung 6.15.:** Vergleich der Asymmetriefaktoren der Polymaleinsäureamidosaccharide in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad.

Bei allen Polymaleinsäureamidosacchariden ist deutlich zu erkennen, dass die Asymmetriefaktoren mit zunehmender Kettenlänge größer werden. Wie bereits bei den Polymethacrylamidosacchariden diskutiert, könnten dafür die relativ kompakten Knäuelstrukturen eine Ursache sein (Kapitel 6.1). Solche Polymere weisen oft bei niedrigeren Kettenlängen vergleichsweise hohe hydrodynamische Radien vermutlich aufgrund einer Immobilisierung von Lösungsmittelmolekülen auf [Burchard1983]. Außergewöhnlich hohe  $\rho$ -Werte weisen dabei die Polymere mit **VAAm** als Comonomer auf. Möglicherweise liegen bei diesen Polymeren zusätzlich kovalente Vernetzungen vor, etwa durch Veresterungen der Carboxylatgruppen mit freien Hydroxylgruppen. Daraus würden sehr hohe Knäueldichten und niedrige hydrodynamische Radien resultieren. Werden die Asymmetriefaktoren bei höheren Polymerisationsgraden betrachtet, so lässt sich für die **MSAmLI**-Copolymere folgende Reihenfolge feststellen:

$$\mathbf{P(MSAmLI-VAAm)} > \mathbf{P(MSAmLI-VP)} > \mathbf{P(MSAmLI-VFam)}$$

Im Vergleich zu dem auf Seite 109 aufgeführten Verlauf der STAUDINGER-Indices bedeutet dies, dass die **MSAmLI**-Polymere mit der geringsten viskositätssteigernden Wirkung (**P(MSAmLI-VAAm)**) die höchsten Asymmetriefaktoren aufweisen. Nach den oben aufgeführten Überlegungen wurden mit N-Vinylacetamid für jene Polymere auch das Comonomer mit der wahrscheinlich geringsten sterischen Beanspruchung verwendet. Dieses könnte zu stärkeren intramolekularen Wechselwirkungen aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Zuckerbausteinen geführt haben. Daraus könnten demnach kompaktere Knäuelstrukturen mit niedrigeren hydrodynamischen Radien resultiert haben.

Die hier untersuchten Maleinsäureamidosaccharid-Copolymere lassen sich mit einigen synthetischen Polymeren bezüglich der hydrodynamischen Eigenschaften vergleichen. Zu diesem Zweck sind in Abbildung 6.16 die  $[\eta]$ - $\overline{P}_w$ -Beziehungen von **P(MSAmLI-VFam)** und **P(MSAmLI-VAAm)** zusammen mit denen zwei weiterer Polymere aufgetragen. Die Wahl fiel auf Natrium Polyacrylat als ein typischer Polyelektrolyt mit Carboxylatgruppen in unmittelbarer Nähe des Polymerrückgrates und auf Poly-N-Methylvinylacetamid als Vertreter der Polyvinylamide.



**Abbildung 6.16.:** Vergleich der  $[\eta]$ - $\overline{P}_w$ -Beziehungen der untersuchten Polymaleinsäureamidosaccharide **P(MSAmLI-VFam)** und **P(MSAmLI-VAAm)** mit Natrium Polyacrylat und Poly-N-Methylvinylacetamid (**PMVAAm**) aus Literaturdaten [Kulicke1986, Hollmann2001].



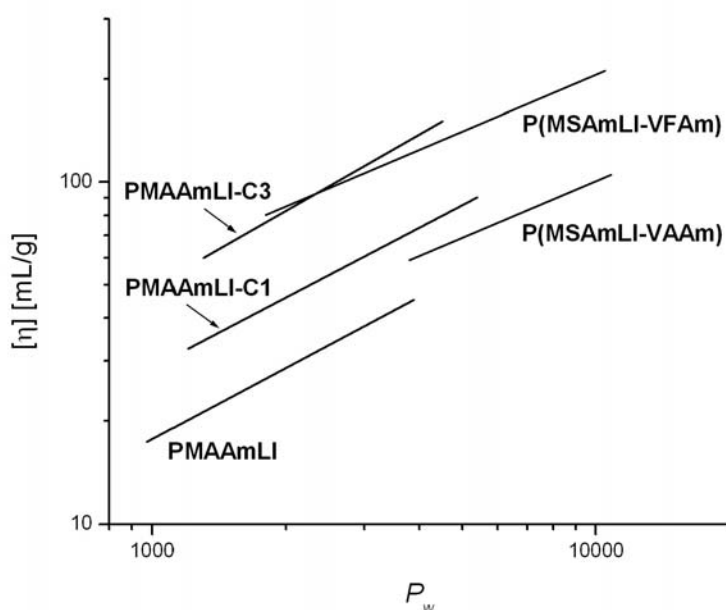
Es ist deutlich zu erkennen, dass die Polymaleinsäureamidosaccharide, vor allem bezogen auf Natrium Polyacrylat, geringere STAUDINGER-Indices aufweisen als die beiden vergleichbaren synthetischen Polymere. Ebenso sind auch die Exponenten der  $[\eta]-\overline{P}_w$ -Beziehung, die sich in der Steigung der Geraden widerspiegeln, für die Polyvinylsaccharide deutlich niedriger ( $a_{\text{Na Polyacrylat}} = 0.73$  [Kulicke1986],  $a_{\text{PMVAAm}} = 0.74$  [Hollmann2001]). Die Polymaleinsäureamidosaccharide liegen in Lösung daher vermutlich als wesentlich kompaktere Knäuel vor als es bei den beiden vergleichbaren nicht saccharidischen Polymeren der Fall ist. Das bedeutet, dass sie signifikant höhere intramolekulare Wechselwirkungen, möglicherweise aufgrund von Wasserstoffbrücken, ausbilden. Ebenso können sich die Carboxylatgruppen aufgrund der vergleichsweise geringen räumlichen Nähe durch Coulomb-Wechselwirkungen wahrscheinlich viel weniger voneinander abstoßen als es bei dem synthetischen Polyelektrolyt der Fall ist. Wird nämlich die Ladungsdichte entlang der Hauptkette berücksichtigt, so liegt sie für das Polyacrylat mit  $LD = 50$  erheblich oberhalb der entsprechenden Werte für die Polymaleinsäureamidosaccharide (Tabelle 6.4). Die deutlich niedrigeren STAUDINGER-Indices lassen aber auch auf eine vergleichsweise kleinere äußere Solvathülle schließen. Dieser Unterschied wird vor allem beim Vergleich mit dem Polyacrylat deutlich, während sich das **PMVAAm** eher in der Steigung der  $[\eta]-\overline{P}_w$ -Beziehung und damit in der Knäuelaufweitung von den Polyvinylsacchariden unterscheidet. Offensichtlich bilden die Carboxylatgruppen des vollsynthetischen Polyelektrolyts ausgedehntere Solvathüllen aus, als die Carboxylatgruppen der Polymaleinsäureamidosaccharide. Es ist denkbar, dass die Gruppen der letzteren in Lösung durch die kompakte Knäuelstruktur erheblich abgeschirmt werden.

### 6.3. Die hydrodynamischen Eigenschaften im Vergleich

Die hydrodynamischen Untersuchungen der in dieser Arbeit hergestellten Polymere auf der Basis von Methacrylamidosacchariden auf der einen und Maleinsäureamidosacchariden auf der anderen Seite haben in einigen Bereichen allgemeine Unterschiede zwischen den beiden Polyvinylsaccharidklassen aufgezeigt.

In Abbildung 6.17 sind zum Vergleich die Abhängigkeiten der STAUDINGER-Indices vom Polymerisationsgrad für die neutralen Polymere **PMAAmLl** und deren carboxymethylierten Derivate **PMAAmLl-C1** ( $DS = 0.14$ ) und **PMAAmLl-C2**

( $DS = 0.93$ ) als Beispiele für die Gruppe der Polymethacrylamidosaccharide zusammen mit denen der Polymaleinsäuramidosaccharide vom Typ **PMSAmLI-VAAm** und **PMSAmLI-VFAm** dargestellt. Die Polymere lassen sich gut miteinander vergleichen, da alle mit Lactosamin auf demselben Zucker basieren und der anionische Charakter durch Carboxylatgruppen gegeben ist. Desweiteren wurden von jeder Klasse diejenigen Vertreter ausgesucht, die die jeweils höchsten und die niedrigsten viskositätssteigernden Wirkungen aufweisen.



**Abbildung 6.17.:** Vergleich der  $[\eta]-\overline{P}_w$ -Beziehungen einiger anionischer und neutraler Polyvinylsaccharide.

Die STAUDINGER-Indices der Polymaleinsäureamidosaccharide vom Typ **P(MSAml-VFAm)** liegen im Bereich der am höchsten carboxymethylierten Polymethacrylamidosaccharide bei gleicher Kettenlänge. Niedrigere Indices weisen hingegen die Polymere **P(MSAml-VAAm)** auf, dessen  $[\eta]$ -Werte zwischen denen von **PMAAmLI-C1** und dem neutralen **PMAAmLI** liegen. Während die viskositätssteigernde Wirkung bei den Polymethacrylamidosacchariden durch den Substitutionsgrad beeinflusst werden kann, lassen sich im Falle der Polymaleinsäureamidosaccharide ähnliche Wirkungen durch die Wahl des Vinylamids als Comonomer erzielen.

Die Exponenten der KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehungen, die sich in den Steigungen

gen der Graphen in Abbildung 6.17 widerspiegeln, liegen bei den Polymaleinsäureamididosacchariden auf Lactosaminbasis im Bereich von 0.55-0.58 und damit niedriger als es sowohl bei den neutralen wie auch den carboxymethylierten Polymethacrylamidosacchariden (0.68-0.76) der Fall ist. Es kann also vermutet werden, dass die Polyvinylsaccharide auf Maleinsäurebasis kompaktere und weniger durchspülte bzw. aufgeweitete Knäuel aufweisen als solche auf Methacrylsäurebasis.

Eine weitere Einflussgröße stellt das zur Synthese herangezogene Zuckeramin dar. In dieser Arbeit wurden mit Lactosamin und Maltosamin auf der einen Seite Polymere mit Disaccharidseitenketten, die aus einem offenkettigen Saccharidbaustein und einem Pyranosylring aufgebaut sind, synthetisiert. Auf der anderen Seite stand mit dem Lactosylamin ein Baustein zur Verfügung, mit dem Polyvinylsaccharide mit zwei Pyranosylringen in der Seitenkette hergestellt werden konnten. Werden die Ergebnisse der neutralen Polymethacrylamidosaccharide und die der Polymaleinsäureamididosaccharide betrachtet, so fällt auf, dass in beiden Fällen die Polyvinylsaccharide mit den zwei Pyranosylringen zu niedrigeren KUHN-MARK-HOUWINK-Exponenten führten. Ein Pyranosylring, der über eine Amidbindung relativ dicht an der Hauptkette gebunden ist, scheint demnach die Aufweitung der Polymerknäuel in wässriger Lösung einzuschränken.

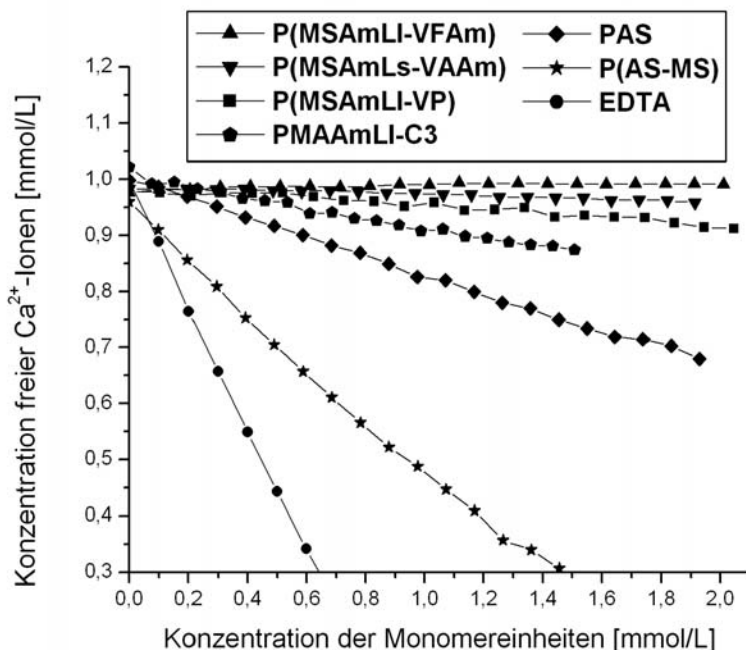
Auch die Berechnungen der Asymmetriefaktoren beider Polyvinylsaccharidklassen für hohe Polymerisationsgrade ( $\bar{P}_w > 3000$ ) haben zu unterschiedlichen Ergebnissen geführt. Während für die anionischen Polymethacrylamidosaccharide in der Regel  $\rho$ -Werte  $\leq 2$  ermittelt wurden, liegen die der längerkettigen Polymaleinsäureamididosaccharide im Bereich von 2.0 bis 4.5. Solche hohen Werte sind selbst für Polyelektrolyte außergewöhnlich und deuten auf stark asymmetrische Knäuel hin [Kulicke1997] (vgl. Abbildung 2.12). Aber auch recht kompakte Knäuel mit relativ großen Solvathüllen könnten zu Polymeren mit kleinen hydrodynamischen Radien und vergleichsweise großen Trägheitsradien und damit hohen Asymmetriefaktoren führen. Die niedrigen KUHN-MARK-HOUWINK-Exponenten der Polymaleinsäureamididosaccharide ließen eventuell eine solche Deutung zu. Als Ursache für solch kompakte Knäuel müssen neben Wasserstoffbrückenbindungen auch eventuelle Vernetzungen aufgrund von Reaktionen zwischen den Hydroxylgruppen der Zuckerseitenketten und den Carboxylatgruppen in Betracht gezogen werden. Wie bereits erwähnt, könnten Vernetzungen bzw. Verzweigungen besonders der längerkettigen Polymere auch eine Ursache für die Abweichung von dem theoretischen Zusammenhang der Exponenten  $\nu$  und  $a$  sein. Um dieses zu verifizieren, wären weitere Untersuchungen homo-

loger Reihen, die sich über größere Molekulargewichtsbereiche erstrecken, sinnvoll.

## 7. Diskussion der Komplexiereigenschaften

Es wurde das Calcium-Komplexierungsverhalten folgender Polymaleinsäureamidosaccharide untersucht: **P(MSAmLI-VAAm)**, **P(MSAmLI-VFAm)**, **P(MSAmLI-VP)**, **P(MSAmLs-VAAm)**, **P(MSAmLs-VFAm)** und **P(MSAmLs-VP)**. Zusätzlich wurden zum Vergleich die synthetischen Polyelektrolyte Polyacrylsäure (**PAS**) ( $\overline{M}_w = 170\,000$  g/mol), Poly(acrylsäure-*co*-maleinsäure) (**P(AS-MS)**) ( $\overline{M}_w = 3\,000$  g/mol) sowie das carboxymethylierte Polymethacrylamidosaccharid **PMAAmLI-C3** ( $DS = 0.93$ ) und, als Beispiel für einen guten Komplexierer, Ethylendiamintetraacetat Natrium-Salz (**EDTA**) vermessen. Für die Polyvinylsaccharide wurden jeweils mittels Ultraschalldegradation abgebaute Polymere gewählt, die ein mittleres Molekulargewicht von ca. 500 000 g/mol aufwiesen, um eine optimale Vergleichbarkeit zu erzielen. Die Untersuchungen wurden mit einer calciumselektiven Elektrode mit PVC-Membran durchgeführt. Näheres zur Verfahrensweise lässt sich dem experimentellen Teil (Kapitel 9.5) entnehmen.

In Abbildung 7.1 sind die Titrationskurven einiger untersuchter Polymere dargestellt. Dabei ist die gemessene Konzentration freier Calciumionen gegen die Konzentration der Monomereinheiten der zutitrierten Polymere aufgetragen. Es gilt, je geringer die Konzentration freier  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Lösung ist, desto besser ist das Komplexierungsverhalten des zugegebenen Polyelektrolyten. Für die Copolymere bezieht sich der Abszissenwert auf das mittlere Molekulargewicht einer Monomereinheit, welches nach Gleichung (6.5) berechnet wurde. Die in der Abbildung fehlenden Polymaleinsäureamidosaccharide wiesen, wie im Falle des abgebildeten **P(MSAmLI-VFAm)**, kein Komplexierungsverhalten auf und wurden zur besseren Übersicht nicht in das Diagramm übernommen.



**Abbildung 7.1.:** Titrationskurven ausgewählter Polyvinylsaccharide und synthetischer Komplexierender.

Für einen quantitativen Vergleich des Komplexierungsverhaltens wurden die Calciumbindungszahlen nach Gleichung (2.38) für die komplexierenden Verbindungen ermittelt. Da das Verhältnis  $[\text{CO}_2^-]_{\text{gesamt}}/[\text{Ca}^{2+}]_{\text{gebunden}}$  besonders für die guten Komplexierender (**EDTA**, **P(AS-MS)**) deutlich unter 10 lag, wurden die Bindungskonstanten dieser Verbindungen anhand der Datenpunkte bei niedrigen Ligandkonzentrationen ermittelt. In diesem Bereich war  $K_B$  unabhängig von der Zugabe an Komplexierender. In Tabelle 7.1 auf Seite 119 sind die Calciumbindungszahlen inklusive derer dekadischen Logarithmen ( $pK_B$ ) aufgeführt. Ebenfalls dargestellt sind die Ladungsdichten der Polyelektrolyte, die nach Gleichung (6.4) berechnet wurden.

Es wird deutlich, dass nahezu alle Polymaleinsäureamidosaccharide trotz vorhandener Carboxylatgruppen keine Calciumionen bindeten. Lediglich bei **P(MSAmLs-VAAm)** und **P(MSAmLI-VP)** lässt sich von einem, wenn auch nur sehr geringem, Komplexierungsverhalten sprechen. Im Gegensatz dazu wiesen die synthetischen Polyelektrolyte wesentlich bessere Komplexiereigenschaften auf. Die besten Eigenschaften zeigte, wie nicht anders zu erwarten war, **EDTA**, mit dem die Calciumionen stöchiometrisch in einem 1:1-Komplex gebunden werden. Ein so gutes Komplexier-

**Tabelle 7.1.:** Calciumbindungszahlen komplexierender Polyvinylsaccharide und verschiedener synthetischer Polyelektrolyte (*LD*: Anzahl Ladungen auf 100 C-Atome in der Hauptkette).

Polymer	<i>LD</i>	$K_B$ [L/mol]	$pK_B$
<b>P(MSA<sub>m</sub>LI-VP)</b>	21	31.7	1.50
<b>P(MSA<sub>m</sub>LS-VA<sub>m</sub>)</b>	22	24.3	1.39
<b>PMA<sub>m</sub>LI-C3</b>	47	114.9	2.06
<b>PAS</b>	50	157.6	2.20
<b>P(AS-MS)</b>	~ 75	558.1	2.75
<b>EDTA</b>	–	2869.3	3.46

verhalten wiesen auch die beiden synthetischen Polyelektrolyte nicht auf. Werden die Ladungsdichten berücksichtigt, so besitzt etwa Polyacrylsäure pro Monomereinheit eine Carboxylatgruppe und das Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer, sofern von einer alternierenden Struktur ausgegangen wird, 1.5 anionische Gruppen. Bei einer Konzentration von 1.0 mmol/L Monomereinheiten würde das bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung der Komplexe bedeuten, dass **PAS** 0.5 mmol/L und **P(AS-MS)** 0.75 mmol/L Calciumionen binden. Anhand des Diagramms wird allerdings deutlich, dass bei dieser Konzentration **PAS** etwa 0.2 und **P(AS-MS)** 0.5 mmol/L  $\text{Ca}^{2+}$  komplexierten. Durch das Einbauen einer Zuckerseitenkette wird diese Abweichung von einer stöchiometrischen Komplexierung anscheinend noch verstärkt. So konnten etwa durch das carboxymethylierte Polymethacrylamidosaccharid **PMA<sub>m</sub>LI-C3**, das pro Monomereinheit 0.93 Carboxylatgruppen aufweist und dementsprechend maximal 0.46 mmol/L Ionen bei einer Konzentration von 1.0 mmol/L binden könnte, lediglich ca. 0.1 mmol/L Calciumionen komplexiert werden.

Bereits in einer früheren Arbeit wurden anionische Polymethacrylamidosaccharide mit Monosaccharidseitenketten nach der gleichen Methode auf ihre Komplexiereigenschaften hin untersucht [Wiegand2003]. Dabei handelte es sich um Polymere auf der Basis der offenkettigen Zuckersäuren L-Gulonsäure, L-Galactonsäure und D-Glucosaminsäure mit einer Ladungsdichte von 50 anionischen Gruppen auf 100 Kohlenstoffatome in der Hauptkette. Es konnte deutlich gemacht werden, dass vor allem die Polyvinylsaccharide mit Uronsäuren als Zuckerkomponente vergleichsweise gute Komplexiereigenschaften aufwiesen mit  $pK_B$ -Werten von 2.48 (Galactonsäure) und 2.80 (Gulonsäure). Hingegen zeigte das Polymer auf Basis der Glucosaminsäure mit einem  $pK_B$ -Wert von 1.48 ein mit den hier untersuchten Polymaleinsäureami-

dosacchariden vergleichbar schlechtes Komplexiervermögen. Die Autorin vermutete, dass die Ursache der schwachen Komplexierung in dem geringeren Abstand der Carboxylatgruppen zur Hauptkette begründet sein könnte, wodurch diese stärker durch die Saccharidgruppen abgeschirmt werden. Desweiteren muss berücksichtigt werden, dass zur Komplexierung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen stöchiometrisch zwei Carboxylatgruppen benötigt werden. Bei den Maleinsäureamidosaccharid-Copolymeren mit einer alternierenden Struktur liegen zwischen zwei anionischen Gruppen entlang der Hauptkette drei bis vier Kohlenstoffatome (vgl. Abbildung 5.3). Möglicherweise ist daher der Abstand zwischen den einzelnen anionischen Gruppen verhältnismäßig groß. Damit Calcium-Ionen komplexiert werden können, müsste die Hauptkette demnach stark gefaltet werden, um die räumliche Distanz zu überwinden. Dies könnte durch die sterisch anspruchsvollen Zuckermoleküle verhindert werden. Werden die Ergebnisse der hydrodynamischen Untersuchungen aus Kapitel 6.2 berücksichtigt, so könnte das zum Teil völlige Fehlen stabiler Calciumkomplexe bei den meisten Untersuchungen mit Polymaleinsäureamidosacchariden zusätzlich in der geringen Durchspülbarkeit der Polymerknäuel begründet sein. Es ist denkbar, dass dadurch die im Knäuelinneren liegenden Carboxylatgruppen schwer zugänglich sind und die anionischen Eigenschaften dieser Polyelektrolyte für eine Calciumkomplexierung nicht ausreichen.



## 8. Ausblick

Durch die vorliegende Arbeit konnte das Gebiet der anionischen Polyvinylsaccharide erweitert werden. So wurde mit den Polymaleinsäureamidosacchariden eine neue Klasse einfach und kostengünstig herstellbarer Glykopolymere entwickelt, die sich daher auch für aufbauende Studien eignen.

Es wurden durch Copolymerisationen Polymaleinsäureamidosaccharide synthetisiert, die zu einem hohen Anteil aus Saccharidbausteinen bestehen. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich dieser Anteil ohne Probleme bis zu maximal 50 % Saccharidmonomere variieren lässt. Für weitere Untersuchungen wäre es interessant, gezielt Copolymere mit verschiedenen Mengen einpolymerisierter Maleinsäureamidosaccharide zu synthetisieren und diese auf ihre Eigenschaften und ihr Applikationspotential zu überprüfen. So ließe sich zum Beispiel die Ladungsdichte entlang der Hauptkette, etwa durch Terpolymerisation mit underivatisierter Maleinsäure, gezielt einstellen. Dieses könnte etwa die Komplexiereigenschaften wesentlich beeinflussen. Darüberhinaus sollte die Suche nach weiteren geeigneten Comonomeren zu neuen Polymaleinsäureamidosacchariden führen. Aber auch auf Seite der Saccharidmonomere existieren Variationsmöglichkeiten. Durch die reduktive Aminierung und die Glykosylierung können nicht nur eine große Zahl von Kohlenhydraten zur anschließenden Amidierung funktionalisiert werden, es ist auch denkbar, zusätzliche Gruppen wie zum Beispiel Alkylketten über die Aminierung in die Monomere mit einzubauen. Somit ließen sich Polymaleinsäureamidosaccharide mit tensidischen Eigenschaften herstellen.

Die durch Copolymerisation in die Polymerkette eingebauten Vinylamide werden in technischen Verfahren zur Herstellung von Polyvinylaminen durch Verseifung der Homopolymere verwendet. Es sollte daher möglich sein, geeignete Bedingungen zu finden, dieses auch bei den Polymaleinsäureamidosacchariden zu verwirklichen. Dadurch könnten ambivalente Polyelektrolyte mit interessanten *pH*-Wert abhängigen

Eigenschaften dargestellt werden.

Die Untersuchungen der hydrodynamischen Eigenschaften sowohl der anionischen Polymethacrylamidosaccharide als auch der Polymaleinsäureamidosaccharide haben neue Fragen aufgeworfen. So konnte etwa die unerwartete Differenz zwischen den aus den  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehungen berechneten und den experimentell gefundenen Exponenten der KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehungen nicht geklärt werden. Herstellung und Untersuchungen homologer Reihen geeigneter Polyvinylsaccharide auf der Basis von Disacchariden, die sich über einen größeren Molekulargewichtsbereich erstrecken, könnte zu Antworten führen. Vorteilhaft wären auch GPC-MALLS-Untersuchungen mittels exakter fraktionierender Säulen, wodurch die Polydispersitäten der Polymere mit in die Diskussion einbezogen werden könnten. In diesem Zusammenhang sollte eventuell durch spektroskopische Methoden auch geprüft werden, ob und wie stark Vernetzungen oder Verzweigungen bei den Polyvinylsacchariden vorliegen, die ihre Eigenschaften signifikant beeinflussen könnten.

## 9. Experimenteller Teil

### 9.1. Allgemeine Angaben

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen ALDRICH, Steinheim, RIEDEL DE-HAËN, Seelze, MERCK, Darmstadt und FLUKA, Neu-Ulm, bezogen.

Für die Dünnschichtchromatographie wurden DC-Alufolien mit einer Kieselgel Beschichtung (Schichtdicke 0.2 mm) der Firma MACHEREY-NAGEL, Düren, verwendet. Zur Entwicklung wurden die Karten mit einem Sprühreagenz, das 25 %ige Schwefelsäure und 0.2 %ige ethanolische Naphtoresorcinlösung im Volumen-Verhältnis 1 : 1 enthielt, benetzt und anschließend mit einem Heißluftgebläse erhitzt.

Die Dialyse der Polymere erfolgte mit Dialysierschläuchen der Firmen SPECTRUM LABORATORIES, Rancho Dominguez, USA (Spectra/Por MWCO: 6-8 000) und MEDICELL, London, (MWCO: 12-14 000).

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren wurden im NMR-Laboratorium der Chemischen Institute der TU Braunschweig aufgenommen. Als Spektrometer stand ein AM-400 der Firma BRUCKNER, Karlsruhe, mit 100.6 MHz ( $^{13}\text{C}$ -NMR), bzw. 400 MHz ( $^1\text{H}$ -NMR) und 1,4-Dioxan als externer Standard zur Verfügung. Sämtliche Messungen wurden in Probenröhrchen mit 5 mm Durchmesser bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt. Als Experimente wurden für die  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektroskopie Protonen-Breitband- (proton noise decoupling) und Off-Resonanz-Entkopplung (DEPT-Experiment) gewählt.

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der TU Braunschweig an Geräten der Fa. CARLO ERBA INSTRUMENTAZIONE mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor durchgeführt.

Die Viskositätseigenschaften der Polymere wurden mit Hilfe eines Kapillarviskosimeter nach UBBELOHDE (Typ Ic, Firma SCHOTT, Mainz) in 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei

25 °C ermittelt. Dazu wurde für jedes Polymer eine Verdünnungsreihe, ausgehend von einer Stammlösung, angesetzt. Die Konzentrationsbereiche der Verdünnungsreihen lagen zwischen 0.001 g/mL und 0.01 g/mL. Die Auswertung erfolgte nach der Methode von HUGGINS.

Die Brechungsindexinkremente  $dn/dc$  der Polymere, die nicht mittels GPC bestimmt wurden (Polymethacrylamidosaccharide), wurden mit einem Differentialrefraktometer Brice-Phoenix BP-2000V der Firma VIRTIS Co., New York, USA, bei 25 °C ermittelt. Dabei wurde für jedes Polymer eine Verdünnungsreihe in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über Konzentrationen im Bereich von 0.001 g/mL und 0.01 g/mL angesetzt.

Die Lichtstreuemessungen wurden an einem Dawn DSP der Firma WYATT TECHNOLOGY, Santa Barbara, USA, durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein He-Ne-Laser (vertikal linear polarisiert, 632.8 nm); der Beobachtungswinkel reichte von 30 ° bis 150 °. Die Aufnahme der Messungen und die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Computer-Programmes Astra, Version 4.7, der Firma WYATT TECHNOLOGY. Die Untersuchungen im Batch-Verfahren (Polymethacrylamidosaccharide) wurden in 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung in einem Konzentrationsbereich von  $0.1 - 1 \cdot 10^{-3}$  g/mL durchgeführt.

Die GPC-MALLS-Messungen wurden mit einer Trennsäule PL Aquagel OH Mixed (8  $\mu$ m) und einer Vorsäule PL Aquagel OH (8  $\mu$ m) der Firma POLYMER LABORATORIES, Darmstadt, durchgeführt. Als Laufmittel diente eine 0.2 M Na<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>-Lösung die mit einem 0.2 mM NaHPO<sub>4</sub>-Puffer ( $pH = 8$ ) versetzt wurde. Das Laufmittel wurde vor den Messungen filtriert (0.2  $\mu$ m Membranfilter, Firma MACHEREY-NAGEL, Düren) und im Ultraschallbad bei Wasserstrahlvakuum entgast. Als Detektoren dienten ein Dawn DSP der Firma WYATT TECHNOLOGY und ein RI-Detektor R-400 der Firma WATERS ASSOCIATES INC., Milford, USA. Die Förderung erfolgte über eine HPLC-Pumpe L-600 von MERCK mit einer Flussrate von 1.0 mL/min bei einem Druck von 25 bar.

Für die HPLC-Messungen zur Reinheitsbestimmung der Monomere wurde eine Wescan Anion Exclusion Säule der Firma ALLTECH, Deerfield, USA, mit einer Pumpe Modell 300C von GYNKOTEK, Germering, einem RI-Detektor Typ ERC-7512 von ERMA OPTICAL WORKS, Tokyo, Japan, und einem Flachbettschreiber Typ BD41 von KIPP & ZONEN, Holland, verwendet. Als Laufmittel wurde eine 0.2 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung gewählt. Das System wurde auf Methacrylsäure, Maleinsäure, Methanol und Aceton kalibriert.

Die Polyelektrolyttitrationsen wurden in einem auf 25 °C thermostatisiertem Reaktor mit Magnetrührer und einem Konduktometer Microprocessor Conductivity Meter LF 539 der Firma WTW, Weilheim durchgeführt. Für jede Messung wurde eine definierte **PDADMAC**-Lösung vorgelegt und eine ca. 1 %ige Probenlösung in kleinen Schritten (100-200 µL/30 s) zugetropft. Durch Auftragen der Leitfähigkeit gegen Polymerzugabe ließ sich der Knickpunkt (Endpunkt) der Titration und nach Gleichung (9.1) der Substitutionsgrad des Polyelektrolyten bestimmen.

$$DS = \frac{(\text{ionische Gruppen pro Gramm Polymer}) \cdot M_{\text{Monomer}}}{1 - (\text{ionische Gruppen pro Gramm Polymer}) \cdot M_{\text{ionische Gruppe}}} \quad (9.1)$$

## 9.2. Monomersynthesen

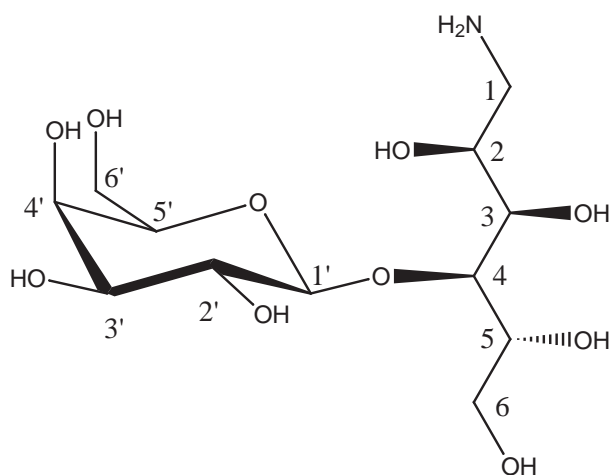
### 9.2.1. Reduktive Aminierung (Maltosamin, Lactosamin)

In einem 2000 mL Kolben mit Magnetrührer wird eine Suspension aus 300 g (0.83 mol) des Disaccharids (D-(+)-Lactose Monohydrat, bzw. D-(+)-Maltose Monohydrat) in 1000 mL destilliertem Wasser hergestellt. Zu dieser Suspension werden 120 mL einer 99 %igen Hydraziniumhydroxidlösung (2.50 mol) gegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wird die klare Lösung zusammen mit 150 g in Wasser suspendiertem Raney-Nickel in einen thermostatisierbaren 5 Liter Hochdruckautoklaven mit Rührer überführt. Der Autoklav wird dreimal mit ca. 10 bar Wasserstoff gespült, um den Restsauerstoff zu entfernen. Die reduktive Aminierung erfolgt bei einem Wasserstoffdruck von 90 bar, einer Temperatur von 50 °C und einer Rührgeschwindigkeit von 100 U/min. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wird der Autoklav entspannt.

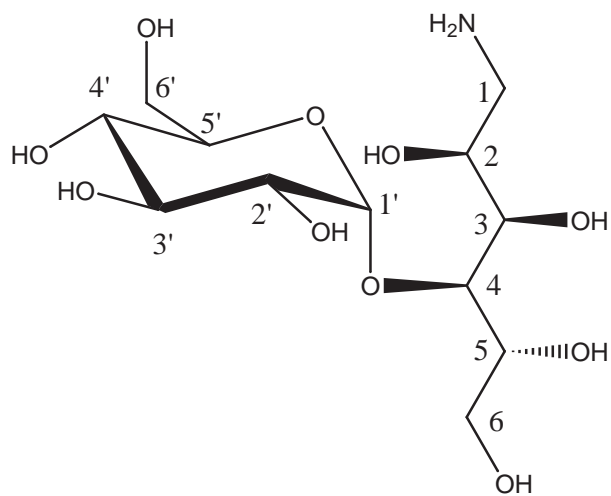
Zur Aufarbeitung wird der Katalysator über einen Büchnertrichter und anschließend über einen Membranfilter (0.45 µm) abfiltriert. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer soweit eingeeengt, bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrgenommen wird. Das farblose, kristalline Produkt lässt sich durch Gefriertrocknung isolieren. Die Ausbeute beträgt 264.8 g (93 %) im Falle der Umsetzung mit Lactose und 272.9 g (96 %) mit Maltose.

*RF*-Wert für beide Derivate: 0.10 (Methanol)

**1-Amino-1-deoxy-D-lactitol:**

**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400.1 MHz)**  $\delta$  = 2.59 (dd,  $J$  = 8.5 Hz, 13.2 Hz, 1H, H-1A); 2.81 (dd,  $J$  = 3.5 Hz, 13.2 Hz, 1H, H-1B); 3.48 (dd,  $J$  = 7.8 Hz, 10.0 Hz, 1H, H-4); 3.5-3.9 (m, 11H, H-2, H-3, H-5, H-6, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6'); 4.43 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1H, H-1').

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 100.6 MHz)**  $\delta$  = 45.47 (C-1); 63.52 (C-6'); 64.64 (C-6); 71.28 (C-4'); 73.20 (C-5); 73.61 (C-2'); 73.71 (C-2); 75.11 (C-3); 75.33 (C-3'); 77.69 (C-5'); 81.60 (C-4); 105.57 (C-1').

**1-Amino-1-deoxy-D-maltitol:**

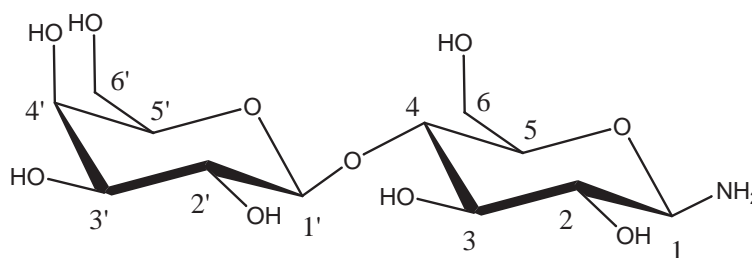
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400.1 MHz)**  $\delta$  = 2.65 (dd,  $J$  = 7.7 Hz, 13.3 Hz, 1H, H-1A); 2.70 (dd,  $J$  = 4.8 Hz, 13.3 Hz, 1H, H-1B); 3.35 (dd,  $J$  = 9.5 Hz, 9.5 Hz, 1H, H-4); 3.4-3.9 (m, 11H, H-2, H-3, H-5, H-6, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6'); 5.02 (d,  $J$  = 3.9 Hz, 1H, H-1').

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 100.6 MHz)**  $\delta$  = 45.96 (C-1); 62.90 (C-6'); 64.79 (C-6); 71.89 (C-4'); 74.01 (C-5); 74.14 (C-2'); 74.82 (C-2); 74.98 (C-3); 75.11 (C-3'); 75.38 (C-5'); 84.38 (C-4); 103.08 (C-1').

### 9.2.2. 1-Amino-1-deoxy-D-lactose (Lactosylamin)

In einem thermostatisierbaren 750 mL Autoklaven mit Rührer wird eine Suspension aus 200 g (0.56 mol) D(+)-Lactose Monohydrat in 700 mL einer 7 M Ammoniak-Methanol-Lösung hergestellt. Das Gemisch wird auf 65 °C erwärmt und 72 Stunden gerührt (DC-Kontrolle). Das in Methanol schlecht lösliche, resultierende Produkt wird über eine Fritte (Pore 4) von der Ammoniak-Lösung abgetrennt, mit viel Methanol und Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es entsteht ein farbloses Pulver, das sich als  $\beta$ -Lactosylamin erweist. Die Ausbeute beträgt 160.6 g (84 %).

*RF*-Wert: 0.21 (Ethanol - Ethylacetat 4:1)



**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400.1 MHz)**  $\delta$  = 3.10 (dd,  $J$  = 8.9 Hz,  $J$  = 8.9 Hz, 1H, H-4); 3.4-3.7 (m, 9H, H-2, H-3, H-6, H-2', H-3', H-4', H-6'); 3.8-3.9 (m, 2H, H-5, H-5'); 4.02 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H, H-1); 4.34 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H, H-1').

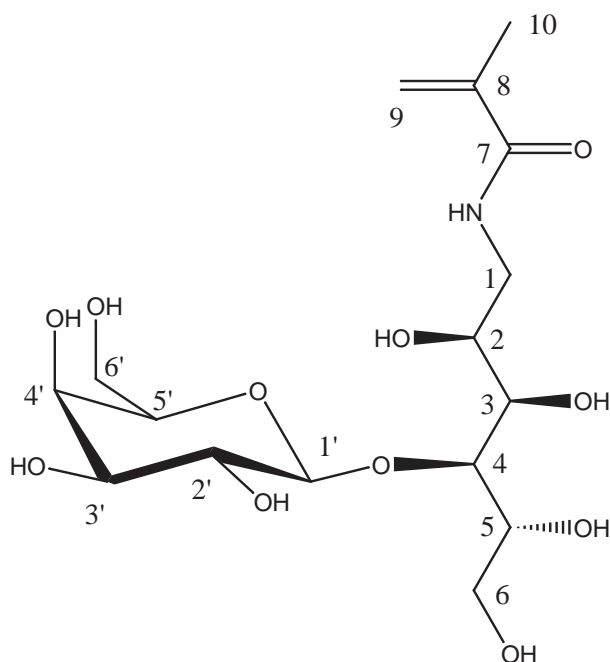
**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 100.6 MHz)**  $\delta$  = 62.74 (C-6); 63.56 (C-6'); 71.08 (C-4'); 73.48 (C-2'); 75.05 (C-3'), 76.47 (C-2), 77.64 (C-3), 78.30 (C-5), 77.86 (C-5'); 81.13 (C-2); 87.44 (C-1); 105.43 (C-1').

### 9.2.3. N-Methacrylamido-1-deoxy-lactitol

In einem thermostatisierbaren 1000 mL Reaktor mit KPG-Rührer wird eine Suspension aus 50 g (0.14 mol) 1-Amino-1-deoxy-D-lactitol in 500 mL Methanol unter Stickstoffatmosphäre hergestellt. Das Gemisch wird auf  $-10^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wird unter starkem Rühren 22.6 mL (0.15 mol) Methacrylsäureanhydrid langsam aus einem Tropftrichter zugetropft, so dass die Innentemperatur  $-5^{\circ}\text{C}$  nicht überschreitet. Die entstandene, klare Lösung wird zunächst 5 Stunden bei  $-10^{\circ}\text{C}$ , anschließend 12 Stunden bei  $5^{\circ}\text{C}$  und dann, zur Vervollständigung der Reaktion, noch 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufbereitung wird zweimal aus Methanol in das ca. 8fache Volumen einer Lösung aus Diethylether und Aceton (Verhältnis 5:1) gefällt. Das hygroskopische, farblose Produkt wird über eine Fritte (Pore 4) abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 52.3 g (92 %).

*RF*-Wert: 0.60 (Methanol)



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400.1 MHz)  $\delta$  = 1.87 (s, 3H, H-10); 3.2-4.0 (m, 14H, H-1, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6'); 4.45 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1H, H-1'); 5.39 (s, 1H, H-9A); 5.63 (s, 1H, H-9B).



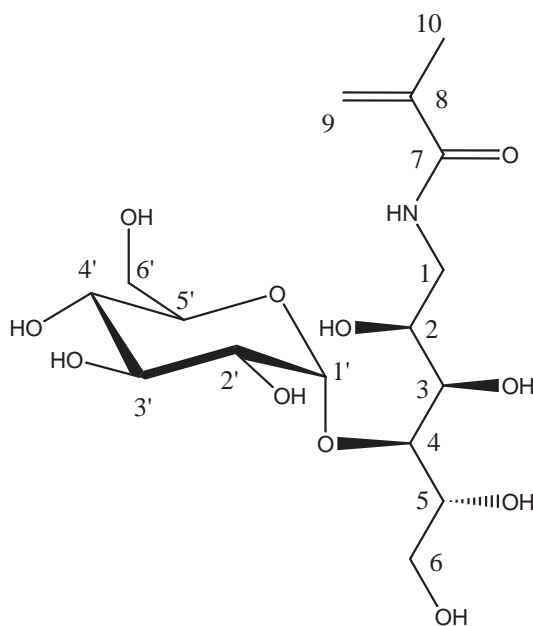
<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, 100.6 MHz)  $\delta$  = 18.57 (C-10); 43.08 (C-1); 61.57 (C-6'); 62.85 (C-6); 69.33 (C-4'); 70.89 (C-2'); 71.10 (C-5); 71.90 (C-2); 72.06 (C-3); 73.38 (C-3'); 75.84 (C-5'); 80.34 (C-4); 103.92 (C-1'); 121.92 (C-9); 139.89 (C-8); 173.05 (C-7).

#### 9.2.4. N-Methacrylamido-1-deoxy-maltitol

In einem thermostatisierbaren 1000 mL Reaktor mit KPG-Rührer wird eine Suspension aus 70 g (0.20 mol) 1-Amino-1-deoxy-D-maltitol in 700 mL Methanol unter Stickstoffatmosphäre hergestellt. Das Gemisch wird auf -10 °C abgekühlt. Anschließend werden unter starkem Rühren 33.1 mL (0.22 mol) Methacrylsäureanhydrid langsam aus einem Tropftrichter zugetropft, so dass die Innentemperatur -5 °C nicht überschreitet. Die entstandene, klare Lösung wird zunächst 5 Stunden bei -10 °C, anschließend 12 Stunden bei 5 °C und dann, zur Vervollständigung der Reaktion, noch 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufbereitung wird viermal aus Methanol in das ca. 8 fache Volumen einer Lösung aus Diethylether und Aceton (Verhältnis 3:1) gefällt. Dabei fällt das Produkt als eine zähe Masse an, die nicht filtriert werden kann. Der Überstand wird abdekantiert und das farblose Produkt im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 68.5 g (82 %).

*RF*-Wert: 0.60 (Methanol)



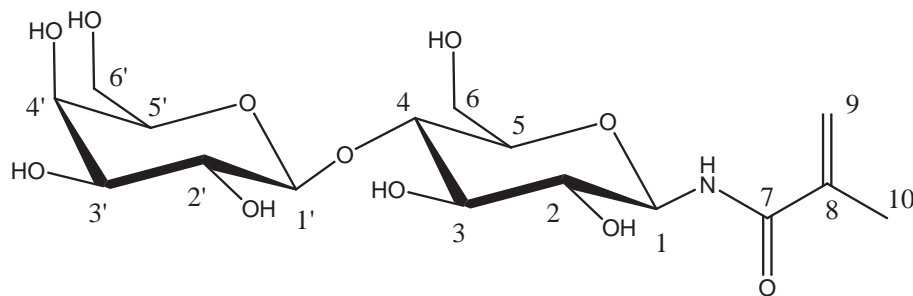
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400.1 MHz)**  $\delta$  = 1.87 (s, 3H, H-10); 3.2-4.0 (m, 14H, H-1, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6'); 5.07 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1H, H-1'); 5.40 (s, 1H, H-9A); 5.65 (s, 1H, H-9B).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 100.6 MHz)**  $\delta$  = 20.23 (C-10); 45.07 (C-1); 62.92 (C-6); 64.71 (C-5'); 68.57, 71.89, 71.92, 73.71, 74.18, 74.99, 75.43, 84.39 (C-2, C-3, C-4, C-5, C-2', C-3', C-4', C-5'); 103.42 (C-1'); 123.82 (C-9); 141.49 (C-8); 174.67 (C-7).

### 9.2.5. N-Methacrylamido-1-deoxy-lactose

In einem thermostatisierbaren 1000 mL Reaktor mit Magnetrührer,  $pH$ -Meter und Dosimat werden 100 g (0.29 mol) 1-Amino-1-deoxy-D-lactose in 600 mL destilliertem Wasser gelöst und auf  $-2^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu der Lösung werden unter starkem Rühren langsam 47.3 mL (0.32 mol) Methacrylsäureanhydrid aus einem Tropftrichter getropft. Dabei wird der  $pH$ -Wert mittels einer 10 %igen NaOH-Lösung auf  $> 8$  gehalten. Anschließend wird die Lösung 24 Stunden bei  $pH > 8$  gerührt. Das Ende der Reaktion wird angezeigt, wenn der  $pH$ -Wert konstant ist. Danach wird die Lösung mit 50 %iger Essigsäure auf  $pH = 4.7$  eingestellt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird in 8 L Aceton gegeben, wobei das Produkt als ein brauner Sirup ausfällt. Das Fällungsmittel wird abdekantiert und der Feststoff wird in 800 mL Methanol gelöst, mit 2 g Aktivkohle versetzt und eine Stunde gerührt. Die Lösung wird über einem Membranfilter ( $0.45\ \mu\text{m}$ ) von der Aktivkohle befreit und in 7 L einer Lösung aus Diethylether und Aceton (Verhältnis 3:1) gefällt. Das Produkt fällt dabei als ein hellbrauner Feststoff aus, der über eine Fritte (Pore 4) abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 65.3 g (55 %).

$RF$ -Wert: 0.74 (Ethanol - Ethylacetat 4:1)



**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400.1 MHz)**  $\delta$  = 1.83 (s, 3H, H-10); 3.2-3.9 (m, 12H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6'); 4.38 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H, H-1'); 4.99 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 1H, H-1); 5.48 (s, 1H, H-9A); 5.71 (s, 1H, H-9B).

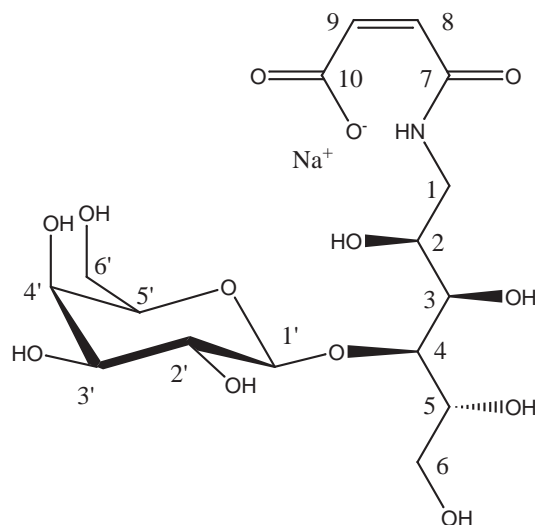
**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 100.6 MHz)**  $\delta$  = 25.88 (C-10); 62.43 (C-6); 63.62 (C-6'); 71.13 (C-4); 73.51, 73.88, 75.06, 77.65, 77.91, 79.02, 80.33, 82.06 (C-1, C-2, C-3, C-5, C-2', C-3', C-4', C-5'); 105.43 (C-1'); 124.85 (C-9); 141.31 (C-8); 184.00 (C-7).

### 9.2.6. N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol Natrium-Salz

In einem thermostatisierbaren 500 mL Reaktor mit  $pH$ -Meter, Thermostaten und Magnetrührer werden 50 g (0.15 mol) 1-Amino-1-deoxy-D-lactitol in 400 mL destilliertem Wasser gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die Lösung wird mit 7.7 g (0.07 mol) Natriumcarbonat versetzt, das sich nur sehr langsam oder zunächst gar nicht löst. Anschließend werden portionsweise 14.3 g (0.15 mol) Maleinsäureanhydrid zugegeben. Das Säureanhydrid geht dabei allmählich in Lösung, während der  $pH$ -Wert sinkt. Nach vollständigem Umsatz liegt der  $pH$ -Wert bei 7.

Zur Aufarbeitung wird in der acht bis zehnfachen Menge Aceton gefällt. Da das farblose Produkt nur als eine zähe Masse ausfällt, kann es nicht abgesaugt werden. Stattdessen wird der Überstand abdekantiert und der Niederschlag wird in Wasser gelöst. Anschließend wird verbliebenes Aceton im Wasserstrahl-Vakuum am Rotationsverdampfer abgetrennt. Das Produkt wird schließlich gefriergetrocknet. Die Ausbeute beträgt 54.1 g (80 %).

$RF$ -Wert: 0.7 Methanol



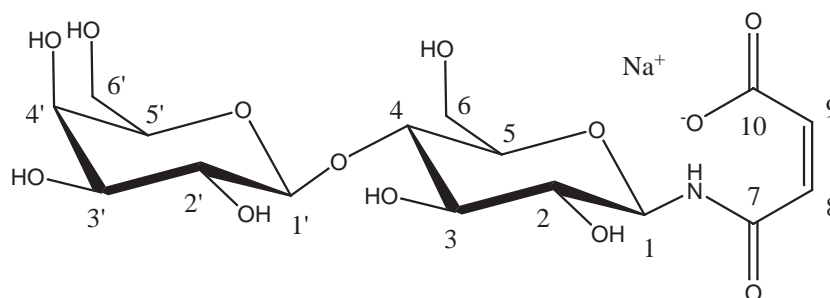
**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400.1 MHz)**  $\delta$  = 3.3-3.9 (m, 13H, H-1, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6'); 4.44 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H, H-1'); 5.90 (d,  $J$  = 12.3 Hz, 1H, H-9); 6.28 (d,  $J$  = 12.3 Hz, 1H, H-8).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 100.6 MHz)**  $\delta$  = 44.46 (C-1); 63.34 (C-6); 64.62 (C-6'); 71.12, 72.73, 72.83, 73.63, 73.85, 75.12, 77.55, (C-2, C-3, C-4', C-5, C-2', C-3', C-5'); 81.95 (C-4); 105.64 (C-1'); 126.79 (C-8); 138.80 (C-9); 170.78 (C-7); 177.23 (C-10).

### 9.2.7. N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactose Natrium-Salz

In einem thermostatisierbaren 1000 mL Reaktor mit  $pH$ -Meter, Thermostaten und Magnetrührer werden 50 g (0.15 mol) 1-Amino-1-deoxy-lactose in 500 mL destilliertem Wasser gelöst und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Die Lösung wird mit 8.6 g (0.08 mol) Natriumcarbonat versetzt, das sich nur sehr langsam oder zunächst gar nicht löst. Anschließend werden portionsweise 15.8 g (0.16 mol) Maleinsäureanhydrid zugegeben. Das Säureanhydrid geht dabei allmählich in Lösung, während der  $pH$ -Wert sinkt. Nach vollständigem Umsatz liegt der  $pH$ -Wert bei 7. Danach wird die hellbraune Lösung mit 3 g Aktivkohle versetzt und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen der Aktivkohle über einem Membranfilter ( $0.45\ \mu\text{m}$ ) wird das Filtrat in der acht- bis zehnfachen Menge Aceton gefällt. Da das farblose Produkt nur als eine zähe Masse ausfällt, kann es nicht abgesaugt werden. Stattdessen wird der Überstand abdekantiert und der Niederschlag in Wasser aufgenommen. Anschließend wird im

Wasserstrahl-Vakuum am Rotationsverdampfer verbliebenes Aceton entfernt. Das farblose, hygroskopische Produkt wird schließlich gefriergetrocknet. Die Ausbeute beträgt 62.0 g (92 %).



**$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400.1 MHz)**  $\delta$  = 3.3-3.9 (m, 12H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6, H-2', H-3', H-4', H-5', H-6'); 4.40 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H, H-1'); 4.97 (d,  $J$  = 9.2 Hz, 1H, H-1); 5.91 (d,  $J$  = 12.2 Hz, 1H, H-9); 6.40 (d,  $J$  = 12.2 Hz, 1H, H-8).

**$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 100.6 MHz)**  $\delta$  = 62.47 (C-6); 63.63 (C-6'); 71.14 (C-4); 73.52, 74.24, 75.06, 77.55, 77.92, 78.99 (C-3, C-5, C-2', C-3', C-4', C-5'); 80.36 (C-2); 81.76 (C-1); 105.44 (C-1'); 125.11 (C-8); 141.12 (C-9); 170.86 (C-7); 177.32 (C-10).

## 9.3. Polymersynthesen

### 9.3.1. Polymerisation der Methacrylamidosaccharide

Die Monomere werden in einem thermostatisierbaren, mit Stickstoff gespültem Reaktor in destilliertem Wasser gelöst. Das Wasser wurde zuvor in einem Ultraschallbad unter reduziertem Druck (Wasserstrahlvakuum) entgast. Um noch vorhandenen Restsauerstoff zu entfernen, wird für mehrere Stunden Stickstoff durch die Lösung über eine Kanüle geleitet. Gestartet wird die Polymerisation durch Injektion des in Wasser gelösten Redoxinitiatorsystems  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  /  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  bei 25 °C. Der Abbruch der Polymerisation erfolgt durch mehrfaches Injizieren von Luft. Anschließend wird die Polymerlösung mehrere Tage gegen destilliertes Wasser in Dialysierschläuchen (MWCO: 12-14000, Celluloseacetat) dialysiert. Durch Gefrier Trocknung werden die farblosen Polymere in einer watteartigen Konsistenz erhalten (Tabelle 9.1).

**Tabelle 9.1.:** Polymerisationen der Methacrylamidosaccharide.

Produkt	Vol. [mL]	Monomer [g]	c <sub>Mon.</sub> [mol/L]	c <sub>Init.</sub> [mol/L]	Dauer [h]	Ausb. [g] / [wt-%]
<i>Poly-(N-Methacrylamido-1-deoxy-maltitol):</i>						
<b>PMAAmMI-1</b>	500	96.3	0.47	$9.4 \cdot 10^{-4}$	72	76.5 / 79
<b>PMAAmMI-2</b>	800	100.0	0.30	$1.5 \cdot 10^{-3}$	72	—*
<b>PMAAmMI-3</b>	150	5.0	0.081	$8.1 \cdot 10^{-5}$	68	1.6 / 32
<b>PMAAmMI-4</b>	150	5.0	0.081	$2.4 \cdot 10^{-4}$	68	2.0 / 40
<b>PMAAmMI-5</b>	150	5.0	0.081	$4.9 \cdot 10^{-4}$	68	2.7 / 53
<i>Poly-(N-Methacrylamido-1-deoxy-lactitol):</i>						
<b>PMAAmLI</b>	450	88.6	0.48	$9.6 \cdot 10^{-4}$	72	51.8 / 58
<i>Poly-(N-Methacrylamido-1-deoxy-lactose):</i>						
<b>PMAAmLS</b>	100	20.0	0.49	$3.9 \cdot 10^{-3}$	64	9.8 / 49

\*Die Ausbeute konnte aufgrund eines Dialysierunfalls nicht bestimmt werden.

### 9.3.2. Polymeranaloge Umsetzung: Carboxymethylierung

In einem thermostatisierbaren Doppelwandreaktor mit Magnetrührer und Rückflusskühler wird eine Lösung vom Polymer und Natriumhydroxid in Wasser hergestellt. Nach Zugabe von 5 Vol% einer 37 %igen Formaldehydlösung wird die Polymerlösung auf 70 °C erwärmt und eine Stunde gerührt. Anschließend wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und Natriumchloracetat zugegeben. Die Lösung wird wieder auf 70 °C erwärmt und zunächst 3 Stunden bei dieser Temperatur und danach 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird die Polymerlösung in der 8-10 fachen Menge Methanol gefällt. Der weiße Feststoff wird abgesaugt, in Wasser aufgenommen und mehrere Tage in Dialysierschläuchen (MWCO: 12-14000, Celluloseacetat) gegen destilliertes Wasser dialysiert. Das carboxymethylierte Polymer lässt sich durch Gefriertrocknung vom Wasser trennen (Tabelle 9.2).

### 9.3.3. Polymeranaloge Umsetzung: Sulfatierung

#### Sulfatierung mittels SO<sub>3</sub>·Pyridin-Komplex

In einem thermostatisierbaren 250 mL Doppelwandreaktor mit KPG-Rührer und Rückflusskühler wird unter Stickstoffatmosphäre eine Suspension aus Polymeth-

**Tabelle 9.2.:** Carboxymethylierungen der Polymethacrylamidosaccharide.

Produkt	Ausgangspolymer	Vol. [mL]	NaOH [g] / [mol]	CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> Na [g] / [mol]	Ausb. [g]
<i>Carboxy-Poly-(N-Methacrylamido-1-deoxy-maltitol):</i>					
<b>PMAAmMI-C1</b>	10 g <b>PMAAmMI-1</b>	200	0.96 / 0.024	2.8 / 0.024	7.1
<b>PMAAmMI-C2</b>	10 g <b>PMAAmMI-1</b>	200	4.8 / 0.12	14.0 / 0.12	6.8
<b>PMAAmMI-C3</b>	10 g <b>PMAAmMI-1</b>	200	9.6 / 0.24	28.0 / 0.24	8.6
<i>Carboxy-Poly-(N-Methacrylamido-1-deoxy-lactitol):</i>					
<b>PMAAmLI-C1</b>	10 g <b>PMAAmLI</b>	200	0.96 / 0.024	2.8 / 0.024	9.7
<b>PMAAmLI-C2</b>	10 g <b>PMAAmLI</b>	200	4.8 / 0.12	14.0 / 0.12	10.1
<b>PMAAmLI-C3</b>	10 g <b>PMAAmLI</b>	200	9.6 / 0.24	28.0 / 0.24	10.6
<i>Carboxy-Poly-(N-Methacrylamido-1-deoxy-lactose):</i>					
<b>PMAAmLs-C1</b>	3 g <b>PMAAmLs</b>	60	1.5 / 0.04	4.3 / 0.04	2.9
<b>PMAAmLs-C2</b>	1 g <b>PMAAmLs</b>	20	0.98 / 0.024	2.8 / 0.024	0.5

acrylamidosaccharid und trockenem Pyridin hergestellt. Zu dieser Suspension wird der SO<sub>3</sub>·Pyridin-Komplex gegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden bei 75 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die entstandene, klare Lösung in dem 8-10 fachen Volumen Methanol gefällt. Der ausgefallene, weiße Feststoff wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen, in Wasser aufgenommen und mit 0.1 M NaOH-Lösung auf *pH* = 11 eingestellt. Anschließend wird in einem Dialysierschlauch (MWCO: 12-14000, Celluloseacetat) mehrere Tage gegen destilliertes Wasser dialysiert. Die Dialyse wird mehrmals unterbrochen, um den *pH*-Wert der Polymerlösung wieder auf 11 einzustellen. Das sulfatierte Polymer wird nach der Dialyse durch Gefriertrocknung als farbloser, watteartiger Feststoff gewonnen (Tabelle 9.3).

**Tabelle 9.3.:** Sulfatierung der Polymethacrylamidosaccharide mittels SO<sub>3</sub>·Pyridin-Komplex.

Produkt	Ausgangspolymer	Pyridin	SO <sub>3</sub> ·Pyridin	Ausbeute
<b>PMAAmLI-S</b>	5 g <b>PMAAmLI</b>	100 mL	19.1 g (0.12 mol)	3.8 g
<b>PMAAmMI-S1</b>	4 g <b>PMAAmMI-1</b>	80 mL	15.4 g (0.10 mol)	3.5 g

### Sulfatierung mittels SO<sub>3</sub>·DMF-Komplex

In einem thermostatisierbaren 250 mL Doppelwandreaktor mit Magnetrührer wird unter Stickstoffatmosphäre eine Suspension aus 8 g Poly-(N-Methacrylamido-1-deoxy-maltitol) (**PMAAmMI-1**) und 160 mL trockenem N,N-Dimethylformamid her-

gestellt. Die Suspension wird für eine halbe Stunde bei 50 °C gerührt. Anschließend werden 14.9 g (0.097 mol)  $\text{SO}_3 \cdot \text{DMF}$  zugegeben und das Gemisch wird weitere 3 Stunden bei der entsprechenden Temperatur (Tabelle 9.4) gerührt.

Zur Aufarbeitung wird die entstandene, klare Lösung in dem 8-10 fachen Volumen Aceton gefällt. Der ausgefallene, weiße Feststoff wird abgesaugt, mit Aceton gewaschen, in Wasser aufgenommen und mit 0.1 M NaOH neutralisiert. Anschließend wird in einem Dialysierschlauch (MWCO: 12-14000, Celluloseacetat) mehrere Tage gegen destilliertes Wasser dialysiert. Das sulfatierte Polymer (**PMAAmMI-S**) wird schließlich durch Gefriertrocknung als farbloser, watteartiger Feststoff gewonnen (Tabelle 9.4).

**Tabelle 9.4.:** Sulfatierung von Poly-(N-Methacrylamido-1-deoxy-maltitol) mittels  $\text{SO}_3 \cdot \text{DMF}$ -Komplex.

Produkt	Reaktionstemperatur	Ausbeute
<b>PMAAmMI-S2</b>	40 °C	5.9 g
<b>PMAAmMI-S3</b>	50 °C	7.8 g
<b>PMAAmMI-S4</b>	60 °C	9.4 g

### 9.3.4. Copolymerisation der Maleinsäureamidosaccharide mit Vinylamiden

Die Monomere werden in einem thermostatisierbaren, mit Stickstoff gespültem Reaktor in destilliertem Wasser gelöst. Das Wasser wurde zuvor in einem Ultraschallbad unter reduziertem Druck (Wasserstrahlvakuum) entgast. Um noch vorhandenen Restsauerstoff zu entfernen, wird für mehrere Stunden Stickstoff durch die Lösung über eine Kanüle eingeleitet. Der Start der Polymerisation erfolgt durch Zugabe von in Wasser gelöstem 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, welches bei der Reaktionstemperatur von 50 °C thermisch in Radikale zerfällt. Der Abbruch der Polymerisation erfolgt durch mehrfaches Injizieren von Luft. Anschließend wird die Polymerlösung mehrere Tage gegen destilliertes Wasser in Dialysierschläuchen (MWCO: 12-14000, Celluloseacetat) dialysiert. Durch Gefriertrocknung werden die farblosen Polymere mit einer watteartigen Konsistenz gewonnen (Tabelle 9.5).



**Tabelle 9.5.:** Copolymerisation der Maleinsäureamidosaccharide mit Vinylamiden.

Produkt	Vol. [mL]	Saccharid [g] / [mol]	Vinylamid [g] / [mol]	$c_{\text{Init.}}$ [mol/L]	$t$ [h]	Ausb. [g] / [wt-%]
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol mit N-Vinylformamid:</i>						
<b>P(MSAmLl-VFAm)</b>	20	10.0 / 0.022	1.54 / 0.022	$5.4 \cdot 10^{-3}$	22	7.3 / 73
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol mit N-Vinylacetamid:</i>						
<b>P(MSAmLl-VAAm)</b>	50	10.0 / 0.022	1.84 / 0.022	$2.2 \cdot 10^{-3}$	16	6.5 / 65
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol mit N-Vinylpyrrolidon:</i>						
<b>P(MSAmLl-VP)</b>	20	10.0 / 0.022	2.40 / 0.022	$5.4 \cdot 10^{-3}$	22	8.1 / 81
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol mit N-Methylvinylacetamid:</i>						
<b>P(MSAmLl-MVAAm)</b>	10	5.0 / 0.011	1.07 / 0.011	$5.4 \cdot 10^{-3}$	24	3.9 / 64
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactose mit N-Vinylformamid:</i>						
<b>P(MSAmLs-VFAm)</b>	20	10.0 / 0.022	1.54 / 0.022	$5.4 \cdot 10^{-3}$	20	6.5 / 56
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactose mit N-Vinylacetamid:</i>						
<b>P(MSAmLs-VAAm)</b>	20	10.0 / 0.022	1.85 / 0.022	$5.4 \cdot 10^{-3}$	20	7.2 / 61
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactose mit N-Vinylpyrrolidon:</i>						
<b>P(MSAmLs-VP)</b>	20	10.0 / 0.022	2.40 / 0.022	$5.4 \cdot 10^{-3}$	40	5.2 / 42
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactose mit N-Methylvinylacetamid:</i>						
<b>P(MSAmLs-MVAAm)</b>	100	10.0 / 0.022	2.14 / 0.022	$1.1 \cdot 10^{-3}$	45	8.5 / 70

### 9.3.5. Bestimmung der Copolymerisationsparameter

Die Polymerisation erfolgt in einem mit Stickstoff gespültem und mit einem Septum versiegelten 20 mL Präparateglas, welches in einem auf 55 °C thermostatisiertem Wasserbad gestellt wird. Von den Monomeren werden zuvor Stammlösungen in entgastem Wasser hergestellt. Aus diesen Stammlösungen und zusätzlichem, entgastem Wasser wird das Polymerisationsgemisch in dem entsprechenden Verhältnis mittels 1 mL Mikrospritzen in dem Präparateglas hergestellt. Das Reaktionsvolumen beträgt dabei 2 mL, so dass eine gesamte Monomerkonzentration von 1 mol/L vorliegt. Der Start der Polymerisation erfolgt durch Injizieren einer wässrigen Lösung von 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid ( $c_{\text{Init.}} = 12.5 \cdot 10^{-3}$  mol/L). Der Abbruch erfolgt nach der entsprechenden Reaktionszeit durch Einblasen von Luft (Tabelle 9.6).

**Tabelle 9.6.:** Copolymerisationen zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter.

Nr.	Saccharid [mg] / [mmol]	Vinylamid [mg] / [mmol]	Reaktionszeit [Min]	Ausbeute [mg] / [wt-%]
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol mit N-Vinylformamid:</i>				
1	46 / 0.1	135 / 1.9	10	5 / 3
2	93 / 0.2	128 / 1.8	10	2 / 1
3	139 / 0.3	121 / 1.7	10	40 / 15
4	185 / 0.4	114 / 1.6	10	60 / 20
5	232 / 0.5	107 / 1.5	10	70 / 21
6	278 / 0.6	100 / 1.4	10	80 / 21
7	324 / 0.7	92 / 1.3	10	50 / 12
8	371 / 0.8	85 / 1.2	10	5 / 1
9	463 / 1.0	71 / 1.0	10	1 / 0.3
10	556 / 1.2	57 / 0.8	10	60 / 10
11	649 / 1.4	43 / 0.6	10	40 / 6
12	741 / 1.6	28 / 0.4	10	9 / 1
13	834 / 1.8	14 / 0.2	10	30 / 4
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol mit N-Vinylacetamid:</i>				
1	46 / 0.1	162 / 1.9	10	94 / 45
2	93 / 0.2	153 / 1.8	10	138 / 56
3	139 / 0.3	145 / 1.7	10	71 / 25
4	185 / 0.4	136 / 1.6	10	144 / 45
5	232 / 0.5	128 / 1.5	10	55 / 15
6	278 / 0.6	119 / 1.4	10	176 / 44
7	324 / 0.7	111 / 1.3	10	124 / 29
8	371 / 0.8	102 / 1.2	10	142 / 30
9	463 / 1.0	85 / 1.0	10	89 / 16
10	556 / 1.2	68 / 0.8	10	21 / 3
11	649 / 1.4	51 / 0.6	10	115 / 17
12	741 / 1.6	34 / 0.4	10	85 / 11
13	834 / 1.8	17 / 0.2	10	64 / 8
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol mit N-Vinylpyrrolidon:</i>				
1	46 / 0.1	211 / 1.9	15	196 / 76
2	93 / 0.2	200 / 1.8	15	31 / 11
3	139 / 0.3	189 / 1.7	15	6 / 2
4	185 / 0.4	178 / 1.6	15	3 / 1
5	232 / 0.5	167 / 1.5	15	26 / 7
6	278 / 0.6	156 / 1.4	15	87 / 20
7	324 / 0.7	145 / 1.3	15	54 / 12
8	371 / 0.8	133 / 1.2	15	147 / 29

**Tabelle 9.6.:** Fortsetzung

Nr.	Saccharid [mg] / [mmol]	Vinylamid [mg] / [mmol]	Reaktionszeit [Min]	Ausbeute [mg] / [wt-%]
9	463 / 1.0	111 / 1.0	15	149 / 26
10	556 / 1.2	89 / 0.8	15	22 / 3
11	649 / 1.4	67 / 0.6	15	59 / 8
12	741 / 1.6	44 / 0.4	15	24 / 3
13	834 / 1.8	22 / 0.2	15	31 / 4
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactose mit N-Vinylformamid:</i>				
1	46 / 0.1	135 / 1.9	15	104 / 57
2	92 / 0.2	128 / 1.8	15	–
3	138 / 0.3	121 / 1.7	15	7 / 3
4	185 / 0.4	114 / 1.6	15	104 / 35
5	231 / 0.5	107 / 1.5	15	185 / 55
6	277 / 0.6	100 / 1.4	15	31 / 8
7	323 / 0.7	92 / 1.3	15	115 / 28
8	369 / 0.8	85 / 1.2	15	11 / 2
9	461 / 1.0	71 / 1.0	15	–
10	554 / 1.2	57 / 0.8	15	11 / 2
11	646 / 1.4	43 / 0.6	15	15 / 2
12	738 / 1.6	28 / 0.4	15	9 / 1
13	830 / 1.8	14 / 0.2	15	73 / 9

## 9.4. Ultraschalldegradation

Die Degradation erfolgt mit Hilfe eines Hochleistungs-Ultraschallprozessor vom Typ Sonifier B12 der Firma BRANSON SONIC POWER COMPANY, Danbury, USA. Dazu werden die Polymere als Stammlösung in 0.5 M NaCl-Lösung in einer Konzentration von 10 wt-% gelöst. Der Elektrolytzusatz erfolgt, um eine Knäuelaufweitung durch elektrostatische Abstoßung zu verhindern. Die Ultraschallbehandlung wird in einem Becherglas, in dem die Sonotrode in die Polymerlösung eingetaucht wird, durchgeführt. Nach den entsprechenden Degradationszeiten (vgl. Tabelle A.2) wird sukzessive ein Teil der Lösung entnommen, wodurch eine Reihe mit verschiedenen Abbauzeiten erhalten wird. Von Zeit zu Zeit wird die Behandlung unterbrochen, um das Becherglas unter laufendem Wasser wieder auf Raumtemperatur abzukühlen damit ein thermischer Abbau der Polymerketten verhindert wird. Nach der Ultraschalldegradation wird der entstandene Abrieb der Sonotrode mittels einer Ultrazentrifuge

(2 Stunden, 8000 U/Min, Labofuge 15000, Fa. HERAEUS SEPATECH, Hanau) von der Lösung abgetrennt. Anschließend wird die Polymerlösung einige Tage gegen destilliertes Wasser dialysiert (Dialysierschlauch aus Celluloseacetat, MWCO:12-14000). Die degradierten Polymere werden schließlich durch Gefriertrocknung vom Wasser getrennt.

## 9.5. $\text{Ca}^{2+}$ -ionenselektive Komplexierung

Die Messungen wurden mit einer calciumselektiven Elektrode 120/S7 mit PVC-Membran der Firma METTLER-TOLEDO, Steinbach, durchgeführt. Als Bezugselektrode diente eine Silber/Silberchlorid-Elektrode InLab 413IP67 (METTLER-TOLEDO). Die Aufnahme der Messwerte erfolgte mittels eines  $pH$ -Meters MA 130pH/Ionenmeter (METTLER-TOLEDO), an dem die Konzentration der freien Calciumionen direkt abgelesen werden konnte. Die Kalibrierung der Messapparatur wurde als Dreipunktmessung mit je 100 mL einer 0.1, 0.5 und 1.0 mM  $\text{CaCl}_2$ -Lösung ( $pH = 10$  (Ammoniakpuffer),  $I = 0.1 \text{ M}$  (KCl)) durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einem 250 mL Doppelwandreaktor mit einer Stickstoffzufuhr und einem Magnetrührer bei 25 °C. Sowohl die Kalibrierungen als auch die Messungen wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt (Eintauchtiefe und Abstand der Elektroden, Rührgeschwindigkeit). Vor jeder Messung wurde 10 Minuten lang Stickstoff durch die Lösung geleitet. Der Stickstoffstrom wurde auch während der Messungen konstant gehalten.

Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt. Zu 100 mL einer 1.0 mM  $\text{CaCl}_2$ -Lösung, die mit einem Ammoniakpuffer der Firma RIEDEL DE HAËN, Seelze, auf  $pH = 10$  eingestellt wurde (2 Teile Puffer auf 100 Teile Lösung) und dessen Ionenstärke ( $I$ ) mit KCl auf 0.1 M gebracht wurde, werden 2.0 mL der ca. 0.1 M Probenlösung bekannter Einwaage in Schritten von 100  $\mu\text{L}/\text{Min}$  gegeben. Nach jeder Zugabe wird die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration der Lösung notiert.

## Literaturverzeichnis

- [Akashi2001] M. Akashi, T. Serizawa, S. Yasunaga. *Biomacromolecules*, **2**, 469, (2001).
- [Alfred1947] T. Alfred, C. C. Price. *Polym. Sci.*, **2**, 101, (1947).
- [Anders2002] J. Anders. *Synthese neuartiger Polyvinylsaccharide auf Basis von 3-Aminosaccharose*. Dissertation, TU Braunschweig, Braunschweig, (2002).
- [BASF1997] BASF AG. *Firmenbroschüre Effektstoffe*. BASF AG, Ludwigshafen, (1997).
- [Basedow1977] A. M. Basedow, K. H. Ebert. *Advances in Polymer Science*. 22. Springer Verlag, Berlin, (1977).
- [Behrens1993] W. Behrens. *Neue Amino-Desoxy-Saccharide, deren Mono- bzw. Di-Vinyl-Derivate und Poly-Vinyl-Saccharide auf der Basis stabiler Disaccharide und difunktionalisierter Monosaccharide*. Dissertation, TU Braunschweig, Braunschweig, (1993).
- [Bock1992] K. Bock, I. Christiansen-Brams, M. Meldal. *J. Carbohydr. Chem.*, **11**(7), 813, (1992).
- [Boons1998] G.-J. Boons. *Carbohydrate Chemistry*. Thomson Science, London, (1998).
- [Bovin1995] N. V. Bovin, H.-J. Gabius. *Chem. Soc. Rev.*, Seite 413, (1995).
- [Brandrup1975] J. Brandrup, E. H. Immergut. *Polymer Handbook*. John Wiley, New York, 2. Aufl., (1975).

- [Brandrup1998] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke. *Polymer Handbook*. John Wiley, New York, 4. Aufl., (1998).
- [Buchholz1996] K. Buchholz, S. Warn, B. Skeries, S. Wick, E.-J. Yaacoub, Ed.: F. W. Lichtenthaler. in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials III, Seite 155*. VCH, Weinheim, (1996).
- [Buchholz1997] K. Buchholz, B. Skeries, E.-J. Yaacoub. *Makromol. Chem. Phys.*, **198**, 899, (1997).
- [Burchard1983] W. Burchard. *Advances in Polymer Science*. 48. Springer Verlag, Berlin, (1983).
- [Capon1969] B. Capon. *Chem. Rev.*, **69**(4), 448, (1969).
- [Chang1993] Y. Chang, C. L. McCormick. *Macromolecules*, **26**(18), 4814, (1993).
- [Chen2002] Y. M. Chen, G. Wulff. *Macromol. Rapid. Commun.*, **23**(1), 59, (2002).
- [Cherdron1999] H. Cherdron, D. Braun, H. Ritter. *Praktikum der Makromolekularen Stoffe*. Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
- [Craggs1979] A. Craggs, G. H. Moody, J. D. R. Thomas. *Analyst*, **104**(10), 961, (1979).
- [Dautzenberg1994] H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, Ch. Seidel, D. Stscherbina. *Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application*. Carl Hanser Verlag, München, (1994).
- [Dordick1994] J. S. Dordick, R. J. Linhardt, D. G. Rethwisch. *Chemtech*, Seite 33, (1994).
- [Dragan1996] S. Dragan, M. Cristea, C. Luca, C. Simionescu. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 3485, (1996).
- [Elias1996] H.-G. Elias. *Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*. Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg, (1996).
- [Elias1999] H.-G. Elias. *Makromoleküle Band 1: Chemische Struktur und Synthesen*. Wiley-VCH, Weinheim, 6. Aufl., (1999).

- [Ellis1955] G. P. Ellis, J. Honeyman, Ed.: M. L. Wolfrom. *in: Advances in Carbohydrate Chemistry, Seite 95*, Nr. 10. Academic Press, London, (1955).
- [Engelke1989] S. Engelke. *Synthese und Charakterisierung von ionischen und nichtionischen Polyvinylsacchariden mit Disaccharidseitengruppen*. Dissertation, TU Braunschweig, Braunschweig, (1989).
- [Fineman1950] M. Fineman, S. D. Ross. *J. Polym. Sci.*, **5**, 259, (1950).
- [Flint-1935A] R. B. Flint, P. S. Salzberg. *US 2016962*. (1935).
- [Flint1935B] R. B. Flint, P. S. Salzberg. *Chem. Abstr.*, **28**, 8007, (1935).
- [Freifelder1962] D. Freifelder, P. F. Davison. *Biophys. J.*, **2**, 235, (1962).
- [Fujimori1975] K. Fujimori. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A9**(4), 495, (1975).
- [Fukuda2000] T. Fukuda, E. Muhammad, K. Ohno, Y. Tsujii. *Macromolecules*, **33**, 2870, (2000).
- [Garcia1997] M. Garcia-Alvarez, F. López-Carrasquero, M. Morillo, S. Munoz-Guerra. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2379, (1997).
- [Gilbert1962] E. E. Gilbert. *Chem. Rev.*, **62**, (1962).
- [Gluemer2000a] A. Glümer, E.-J. Yaacoub. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**(13), 1521, (2000).
- [Gluemer2000b] A. Glümer. *Synthese und radikalische Homo- und Copolymerisation von Saccharidderivaten auf der Basis von Fructose und Glucose*. Dissertation, TU Braunschweig, Berlin, (2000).
- [Goetz2002] H. Götz, E. Harth, S. M. Schiller, C. W. Frank, W. Knoll. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 3379, (2002).
- [Gooberman1960] G. Gooberman, J. Lamb. *J. Polym. Sci.*, **62**, 35, (1960).
- [Guderjahn1995] L. Guderjahn. *Einfluß hydrophober Strukturelemente auf das Lösungsverhalten wasserlöslicher Polyvinylsaccharide*. Dissertation, TU Braunschweig, Braunschweig, (1995).

- [Guttman1982] C. M. Guttman, F. L. McCrackin, C. C. Han. *Macromolecules*, **15**, 1205, (1982).
- [Gyoerffy1998] E. Györfy, J. Pato, A. Horvath, J. Erchegyi, I. Teplan, G. Keri, M. Idei. *Electrophoresis*, **19**, 295, (1998).
- [Haji1988] A. Haji Begli. *Synthese und Charakterisierung neuer Polyvinylsaccharide mit Amid bzw. Harnstoff-Verknüpfung*. Dissertation, TU Braunschweig, Braunschweig, (1988).
- [Heinze1998] T. Heinze. *Macromol. Chem. Phys.*, **199**(11), 2341, (1998).
- [Herzog1985] D. Herzog. *Synthese von wasserlöslichen hochmolekularen Poly-Vinyl-Sacchariden und Untersuchungen zu ihrer Lösungsstruktur*. Dissertation, TU Braunschweig, Braunschweig, (1985).
- [Hill1991] T. G. Hill, P. Wang, M. E. Huston, C. A. Wartchow, L. M. Oehler, M. B. Smith, M. D. Bednarski, M. R. Callstrom. *Tetrahedron Lett.*, **32**(47), 6823, (1991).
- [Hodge1963] J. E. Hodge, B. F. Moy. *J. Org. Chem.*, **28**, 2784, (1963).
- [Holleman1985] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 91.-100. Aufl., (1985).
- [Hollmann2001] J. Hollmann. *Anwendungsorientierte Synthese und Charakterisierung neuartiger Pseudopolysaccharide*. Dissertation, TU Braunschweig, Braunschweig, (2001).
- [Isbell1958] H. S. Isbell, H. L. Frush. *J. Org. Chem.*, **23**, 1309, (1958).
- [Isbell1980] H. S. Isbell, H. L. Frush, Ed.: R. L. Whistler. *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Nr. 9. Academic Press, London, (1980).
- [Ivanova1998] N. P. Ivanova, E. F. Panarin, V. M. Denisov. *Russ. J. Appl. Chem.*, **71**(1), 119, (1998).
- [Kallin1989] E. Kallin, H. Lönn, T. Norberg, M. Elofsson. *J. Carbohydr. Chem.*, **8**, 597, (1989).
- [Kallin1992] E. Kallin, T. Norberg. *US 5162471*. (1992).



- [Kathmann1996] E. E. Kathmann, L. A. White, C. L. McCormick. *Macromolecules*, **29**, 5268, (1996).
- [Kato1984] T. Kato, T. Katsuki, A. Takahashi. *Macromolecules*, **17**, 1726, (1984).
- [Kelen1975] T. Kelen, F. Tüdös. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A9**(1), 1, (1975).
- [Kelkenberg1988] H. Kelkenberg. *Tenside, Surfactants, Det.*, **25**(1), 8, (1988).
- [Kelkenberg1990] H. Kelkenberg, Hüls AG. *EP 0396871A2*. (1990).
- [Kern1963] W. Kern, V. J. Mainz, Ed.: Houben-Weyl. *in: Methoden der organischen Chemie Bd. 14: Makromolekulare Stoffe, Seite 1133*. Thieme-Verlag, Stuttgart, 4. Aufl., (1963).
- [Kiessling2002] L. L. Kiessling, Z.-Q. Yang, E. B. Puffer, J. K. Pontrello. *Carbohydr. Res.*, **337**, 1605, (2002).
- [Kirsh1993] Y. E. Kirsh. *Polym. Sci.*, **35**(2), 271, (1993).
- [Klein1981] J. Klein, W.-M. Kulicke. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **22**(2), 88, (1981).
- [Klein1985] J. Klein, D. Herzog, A. Haji Begli. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 675, (1985).
- [Klein1987] J. Klein, D. Herzog. *Makromol. Chem.*, **188**(6), 1217, (1987).
- [Klein1990] J. Klein, M. Kunz, J. Kowalczyk. *Makromol. Chem.*, **191**, 517, (1990).
- [Klein1993] J. Klein, M. Kunz, D. Herzog, K. Blumenberg, A. Haji Begli, S. Engelke, J. Kowalczyk, W. Behrens, C. Recker, L. Guderjahn. *in: Nachwachsende Rohstoffe Polysaccharid-Forschung, Ergebnisberichte zum Abschluß des BMFT-Forschungsverbundes*.
- [Klemm1998] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht. *Comprehensive Cellulose Chemistry Volume 2: Functionalization of Cellulose*. Wiley-VCH, Weinheim, (1998).

- [Kobayashi2001] K. Kobayashi, T. Akasaka, K. Matsuura. *Bioconjugate Chem.*, **12**(5), 776, (2001).
- [Koblitz2001] V. Koblitz. *Untersuchungen zur Lösungskonformation von Poly-(1-N-Acrylamido-1-desoxy-lactitol)*. Dissertation, TU Braunschweig, Clausthal-Zellerfeld, (2001).
- [Kochetkov1984] N. K. Kochetkov. *Pure Appl. Chem.*, **56**(7), 923, (1984).
- [Koda1994] S. Koda, H. Mori, K. Matsumoto, H. Nomura. *Polymer*, **35**(1), 30, (1994).
- [Kowalczyk1991] J. Kowalczyk. *Synthese und Lösungseigenschaften neutraler und ionischer Polyvinylsaccharide*. Dissertation, TU Braunschweig, Braunschweig, (1991).
- [Kratz1997] F. Kratz, U. Beyer, M. Krüger, P. Schumacher, C. Unger. *Monatshefte für Chemie*, **128**, 91, (1997).
- [Kroener2000] M. Kröner, J. Dupuis, M. Winter. *J. Prakt. Chem.*, **342**(2), 115, (2000).
- [Kuehlmeier2001] C. Kühlmeyer. *Pseudo-Polysaccharide zur funktionellen Stabilisierung von Enzymen durch Konjugation oder Komplexbildung*. Dissertation, TU Braunschweig, Berlin, (2001).
- [Kulicke1986] W.-M. Kulicke. *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*. Hüthig & Wepf, Heidelberg, (1986).
- [Kulicke1993] W.-M. Kulicke, M. Otto, A. Baar. *Makromol. Chem.*, **194**, 751, (1993).
- [Kulicke1997] W.-M. Kulicke, U. Adolphi. *Polymer*, **38**(7), 1513, (1997).
- [Kulicke2000] W.-M. Kulicke, N. Schittenhelm. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1976, (2000).
- [Kunz1992] M. Kunz, L. Guderjahn, C. Recker, S. Ehrhardt. *Synthese und Charakterisierung von Polyvinylsacchariden, Abschlussbericht: Projekt-Nr. 0319077B*. Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT), Bonn, (1992).

- [Lammers1995] H. Lammers. *Synthesis and Coordination Behaviour of N-alkylamino Sugars and Derivatives*. Delft University Press, Delft, Niederlande, (1995).
- [Larpent1998] C. Larpent, L. Retailleau, A. Laplace, H. Fensterbank. *J. Org. Chem.*, **63**, 608, (1998).
- [Lechner1993] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier. *Makromolekulare Chemie*. Birkhäuser Verlag, Basel, (1993).
- [Lemieux1958A] R. U. Lemieux. *US 2830983*. (1958).
- [Lemieux1958B] R. U. Lemieux. *Chem. Abstr.*, **52**, 14668, (1958).
- [Linek1987] K. Linek, J. Alföldi, J. Defaye. *J. Carbohydr. Res.*, **164**, 195, (1987).
- [Lubineau1995] A. Lubineau, J. Augé, B. Drouillat. *J. Carbohydr. Res.*, **266**, 211, (1995).
- [Lukanoff1994] B. Lukanoff, H. Dautzenberg. *Das Papier*, (6), 287, (1994).
- [Luskin1974] L. S. Luskin, Ed.: R. H. Yocum, E. B. Nyquist. *Functional Monomers*, Nr. 2. Marcel Dekker, New York, (1974).
- [Madl2000] A. Madl. *Die kationisch induzierte Oligomerisation von N-Vinylformamid*. Dissertation, TU Chemnitz, Chemnitz, (2000).
- [Magnusson1994] G. Magnusson, A. Y. Chernyak, J. Kihlberg, Ed.: Y. C. Lee, R. T. Lee. *in: Neoglycoconjugates: Preparation and Applications*. Academic Press, San Diego, USA, (1994).
- [Mahrholz2001] T. Mahrholz. *Neue wasserlösliche Polycarboxylate als Funktionspolymere auf Kohlenhydrat- und Maleinsäurebasis*. Dissertation, TU Braunschweig, Göttingen, (2001).
- [Malhotra1982] S. L. Malhotra. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A17**(4), 601, (1982).
- [Mark1964] H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley, New York, (1964).

- [Markevich1989] N. Markevich, G. S. Borisova, N. N. Glebova, O. K. Sharaev, I. Y. Ostrovskaya, A. I. Golberg. *Bull. Acad. Sci. USSR, Dev. Chem. Sci.*, **38**, 789, (1989).
- [Marx1997] M. Marx-Figini. *Angew. Makrom. Chem.*, **250**(4360), 85, (1996).
- [Micheel1952] F. Micheel, R. Frier, E. Plate, A. Hiller. *Chem. Ber.*, **85**(11), 1092, (1952).
- [Mulloy2000] B. Mulloy, P. A. S. Mourao, E. Gray. *J. Biotechnol.*, **77**, 123, (2000).
- [Norberg1992] T. Norberg, E. Kallin. *US 5162471*. (1992).
- [Nordmeier1993] E. Nordmeier. *J. Phys. Chem.*, **97**(21), 5770, (1993).
- [Odell1990] A. J. Odell, A. J. Muller, A. N. Kwabena, A. Keller. *Macromolecules*, **23**, 3092, (1990).
- [Okuyama1963] M. Okuyama, T. Hirose. *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, (1963).
- [Organikum1996] Autorenkollektiv. *Organikum*. Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, 20. Aufl., (1996).
- [Panarin1999] E. F. Panarin, A. Y. Ershov, N. P. Ivanova, O. N. Efremova. *Russ. J. Appl. Chem.*, **72**(11), 1984, (1999).
- [Pato1999] J. Pato, M. Mora, I. Mezö, J. Seprödi, I. Teplan, B. Vincze, A. Kalnay, I. Palyi. *J. Bioact. Compat. Pol.*, **14**, 304, (1999).
- [Paulsen1980] H. Paulsen, K.-W. Pflughaupt, Ed.: W. Pigman, D. Horton. *in: The Carbohydrates, Seite 881*, Nr. 1B. Academic Press, London, (1980).
- [Perrin1993] C. L. Perrin, K. B. Armstrong. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6825, (1993).
- [Philipp1982] B. Philipp, W. Dawydoff, K.-J. Linow. *Z. Chem.*, **22**(1), 1, (1982).
- [Philipp1983] B. Philipp, W. Wagenknecht. *Cellul. Chem. Technol.*, **17**, 443, (1983).

- [Pinschmidt1997] R. K. Pinschmidt Jr., W. L. Renz, W. E. Carrol, K. Yacoub, J. Drescher, A. F. Nordquist, N. Chen. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A34**(10), 1885, (1997).
- [Plusquellec1994] D. Plusquellec, C. Brenner-Hénaff, P. Léon-Ruaud, S. Duquenoy, M. Lefeuvre, H. Wróblewski. *J. Carbohydr. Chem.*, **13**(5), 737, (1994).
- [Price1948] C. C. Price. *Polym. Sci.*, **3**, 772, (1948).
- [Price1993] G. J. Price, P. F. Smith. *Eur. Polym. J.*, **29**(2/3), 419, (1993).
- [Recker1995] C. Recker. *Kontinuierliche katalytische Oxidation von Isomaltulose und verwandten Verbindungen: Verfahrensentwicklung und Synthese polymerer Folgeprodukte mit Komplexierungsvermögen*. Dissertation, TU Braunschweig, Braunschweig, (1995).
- [Renwanz1969] G. Renwanz, K. Credner, U. Kretzschmar. *DE 1543522*. (1969).
- [Roempp1992] J. Falbe, M. Regnitz. *Römpf Chemie Lexikon*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 9. Aufl., (1992).
- [Roy1990] R. Roy, C. A. Laferrière. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (23), 1709, (1990).
- [Roy1992] R. Roy, F. D. Tropper, A. Romanowska. *Bioconjugate Chem.*, **3**(3), 256, (1992).
- [Roy1993] R. Roy, R. A. Pon, F. D. Tropper, F. O. Andersson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Seite 264, (1993).
- [Schaffer1979] J. F. Schaffer, R. T. Woodhams. *Tenside Det.*, **16**(2), 82, (1979).
- [Schiff1866] H. Schiff. *Ann. Chem. Pharm.*, **140**(64), 123, (1866).
- [Schiff1870] H. Schiff. *Ann. Chem. Pharm.*, **154**(78), 30, (1870).
- [Schittenhelm2000] N. Schittenhelm. *Herstellung homologer Molmassenreihen mittels Ultraschalldegradation zur Erstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wasserlöslicher Polymere*. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, (2000).

- [Schmidt1981] M. Schmidt, W. Burchard. *Macromolecules*, **14**, 210, (1981).
- [Schoenfeldt1968] N. Schoenfeldt. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 80, (1968).
- [Schuettenhelm1995] M. Schüttenhelm. *Aminierung von Disacchariden zu länger-kettigen Zuckerderivaten mit Tensidwirkung*. Dissertation, TU Braunschweig, Braunschweig, (1995).
- [Schurz1993] L. Schurz, W. Burchard. *Das Papier*, **1**, 1, (1993).
- [Schwald1993] D. Schwald. *Untersuchungen zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Polyvinylsacchariden*. Dissertation, Universität Essen, Essen, (1993).
- [Schweiger1972] R. G. Schweiger. *Carbohydr. Res.*, **21**, 219, (1972).
- [Shirahata1980] A. Shirahata, M. Yoshioka, M. Matsushita, Z. Tamura. *Chem. Pharm. Bull.*, **28**(10), 2994, (1980).
- [Showell1998] M. S. Showell, Ed.: H. W. Stache. *Surfactant Science Series: Powdered Detergents*, Nr. 71. Marcel Dekker, New York, (1998).
- [Simon1970] H. Simon, A. Kraus. *Fortschr. chem. Forsch.*, **14**(4), 430, (1970).
- [Skeries1999] B. D. Skeries. *Synthese und radikalische Homo- sowie Copolymerisation anolischer Glucosederivate*. Dissertation, TU Braunschweig, Clausthal-Zellerfeld, (1999).
- [Strampe2000] S. Strampe. *Synthese und Grenzflächenaktivität von Copolymeren mit Tensidmonomeren auf Alkyl-Saccharid-Basis*. Dissertation, TU Braunschweig, Braunschweig, (2000).
- [Strong1999] L. E. Strong, L. L. Kiessling. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(26), 6193, (1999).
- [Suslick1989] K. S. Suslick. *Spektrum der Wissenschaft*, Seite 60, April 1989.
- [Szeja1991] W. Szeja, Ed.: F. W. Lichtenthaler. *in: Carbohydrates as Organic Raw Materials*, Seite 117. VCH, Weinheim, (1991).
- [Tabata1981] K. Tabata, W. Ito, T. Kojima, S. Kawabata, A. Misaki. *Carbohydr. Res.*, **89**, 121, (1981).

- [Tanaka1993A] H. Tanaka, Y. Sakamoto. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2687, (1993).
- [Thomas1959] J. R. Thomas. *J. Phys. Chem.*, **63**, 1725, (1959).
- [Tidwell1965] P. W. Tidwell, G. A. Mortimer. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A3**, 365, (1965).
- [Tidwell1970] P. W. Tidwell, G. A. Mortimer. *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.*, **C4**, 281, (1970).
- [Tieke1997] B. Tieke. *Makromolekulare Chemie*. VCH, Weinheim, (1997).
- [VanBekkum1983] H. Van Bekkum, M. S. Nieuwenhuizen, A. P. G. Kieboom. *JAACS*, **60**(1), 120, (1983).
- [VanBekkum1985] H. Van Bekkum, M. S. Nieuwenhuizen, A. P. G. Kieboom. *Starch*, **37**(6), 192, (1985).
- [VanBekkum1989] H. Van Bekkum, M. Floor, A. P. G. Kieboom. *Starch*, **41**(9), 348, (1989).
- [VanBekkum1994] H. Van Bekkum, A. C. Besemer. *Starch*, **46**(11), 419, (1994).
- [Vogel2001] H. Vogel, R. Cartarius, T. Krause. *Chem. Ing. Tech.*, **73**(1/2), 118, (2001).
- [Vollmert1988] B. Vollmert. *Grundriss der Makromolekularen Chemie*. E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe, (1988).
- [Wang1991] P. Wang, T. G. Hill, M. D. Bednarski, M. R. Callstrom. *Tetrahedron Lett.*, **32**(47), 6872, (1991).
- [Weigel1982] P. H. Weigel, R. L. Schnaar, S. Roseman, Y. C. Lee. *Methods in Enzymology*, **83**, 294, (1982).
- [Westerduin1996] P. Westerduin, J. E. M. Basten, M. A. Broekhoven, V. de Kimpe, W. H. A. Kuijpers, C. A. A. van Boeckel. *Angew. Chem.*, **108**(3), 339, (1996).
- [Whistler1961] R. L. Whistler, H. P. Panzer, H. J. Roberts. *J. Org. Chem.*, **26**, 1583, (1961).

- [Wick2000] S. Wick, E.-J. Yaacoub. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**(1), 93, (2000).
- [Wiegand2003] A. Wiegand. *Anionische Polyvinylsaccharide: Synthese, Struktur und Eigenschaften*. Dissertation, TU Braunschweig, Braunschweig, (2003).
- [Wulff1996] G. Wulff, J. Schmid, T. Venhoff. *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 259, (1996).
- [Yamada1997] K. Yamada, M. Monoda, T. Miyamoto. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 751, (1997).
- [Yanaki1983] T. Yanaki, K. Nishii, K. Tabata, T. Kojima. *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 873, (1983).
- [Ye2001] W. Ye, S. Wells, J. M. Desimone. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3841, (2001).
- [Zhu2001] L. Gu, S. Zhu, A. N. Hrymak, R. H. Pelton. *Polymer*, **42**, 3077, (2001).



## A. Messungen

### A.1. Daten zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter

#### Messdaten der Copolymere

**Tabelle A.1.:** Ausbeuten und Polymerzusammensetzungen aller Maleinsäureamidosaccharid-Vinylamid-Copolymere.

Nr.	Vinylsaccharid im Feed ( $[M_1]$ )	Ausbeute [wt-%]	C/N-Verh.	Vinylsaccharid im Copolymer ( $m_1$ )
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol mit N-Vinylformamid:</i>				
1*	0.05	3	5.13	0.23
2*	0.10	1	—	—
3	0.15	15	4.54	0.18
4	0.20	20	4.64	0.19
5	0.25	21	5.13	0.23
6	0.30	21	5.28	0.24
7	0.35	12	5.52	0.26
8*	0.40	1	8.53	0.53
9*	0.50	0.3	—	—
10	0.60	10	6.33	0.34
11	0.70	6	7.08	0.40
12*	0.80	1	8.44	0.53
13	0.90	4	7.34	0.43
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol mit N-Vinylacetamid:</i>				
1	0.05	45	4.41	0.10
2	0.10	56	4.87	0.14

**Tabelle A.1.:** Fortsetzung

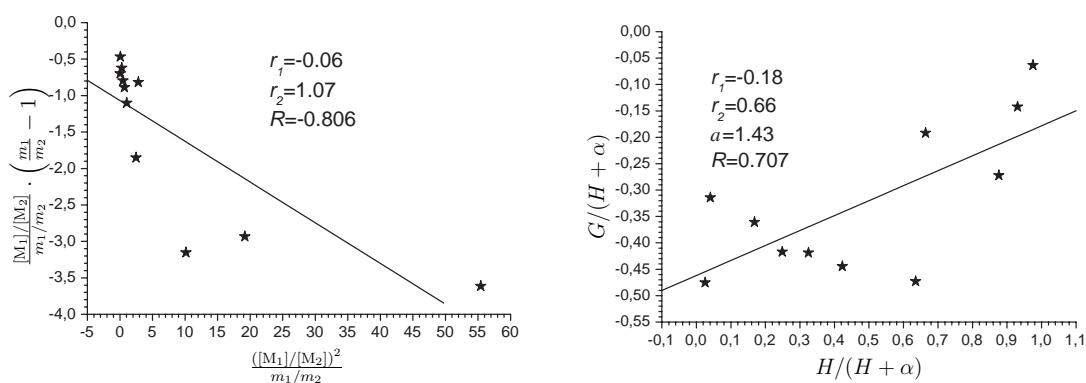
Nr.	[M <sub>1</sub> ]	Ausbeute [wt-%]	C/N-Verh.	$m_1$
3	0.15	25	5.69	0.22
4	0.20	45	5.84	0.23
5	0.25	15	6.17	0.27
6	0.30	44	6.26	0.28
7	0.35	29	6.55	0.30
8	0.40	30	6.84	0.33
9	0.50	16	6.92	0.34
10*	0.60	3	9.53	0.59
11	0.70	17	6.84	0.33
12	0.80	11	7.02	0.35
13	0.90	8	7.34	0.38
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol mit N-Vinylpyrrolidon:</i>				
1	0.05	76	5.68	0.06
2	0.10	11	6.47	0.15
3*	0.15	2	8.02	0.34
4*	0.20	1	—	—
5	0.25	7	7.29	0.25
6	0.30	20	7.29	0.25
7	0.35	12	7.41	0.26
8	0.40	29	7.40	0.26
9	0.50	26	7.26	0.25
10	0.60	3	8.42	0.38
11	0.70	8	7.53	0.28
12	0.80	3	8.07	0.34
13	0.90	4	8.42	0.38
<i>N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactose mit N-Vinylformamid:</i>				
1	0.05	57	3.76	0.11
2*	0.10	—	—	—
3*	0.15	3	7.42	0.44
4	0.20	35	5.63	0.27
5	0.25	55	5.76	0.29
6	0.30	8	6.67	0.37
7	0.35	28	6.33	0.34
8*	0.40	2	8.40	0.52

**Tabelle A.1.:** Fortsetzung

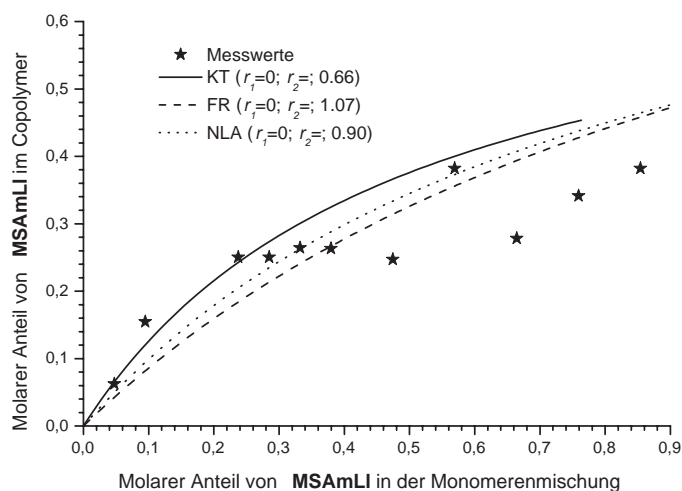
Nr.	[M <sub>1</sub> ]	Ausbeute [wt-%]	C/N-Verh.	<i>m</i> <sub>1</sub>
9*	0.50	—	—	—
10*	0.60	2	8.87	0.57
11*	0.70	2	8.72	0.55
12	0.80	1	8.16	0.50
13	0.90	9	7.63	0.45

\*Die Messdaten wurden zur Berechnung nicht herangezogen.

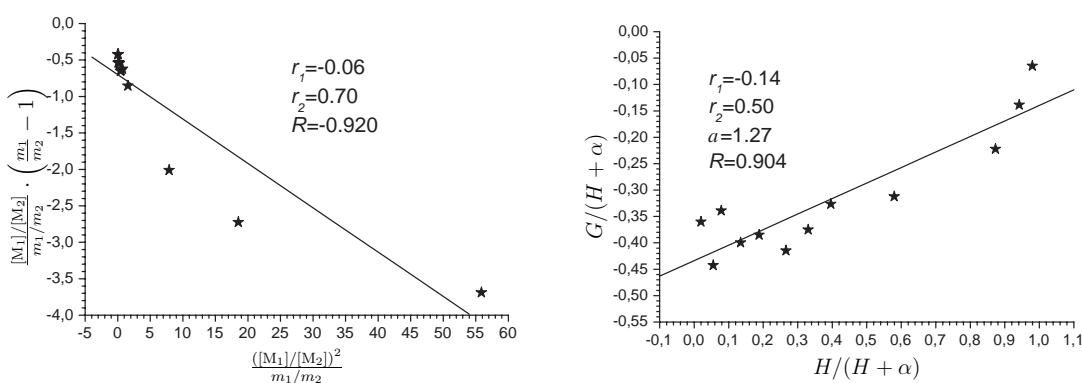
## Copolymerisationsdiagramme



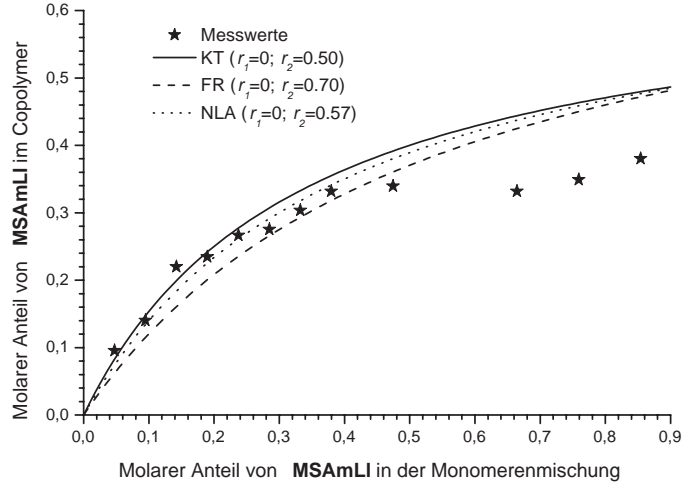
**Abbildung A.1.:** Bestimmung der Copolymerisationsparameter des Copolymerisationssystems **MSAmLI-VP** nach FINEMAN/ROSS (linkes Diagramm) und KELEN/TÜDÖS (rechtes Diagramm).



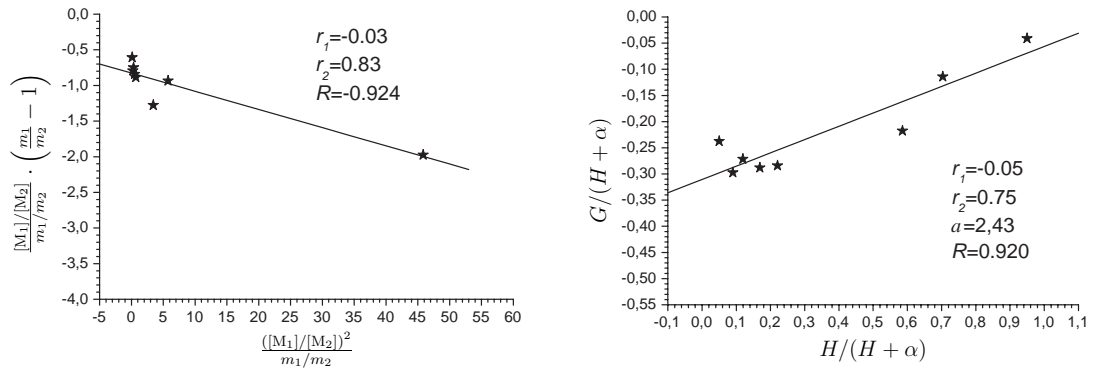
**Abbildung A.2.:** Copolymerisationsdiagramm der Umsetzung von **MSAmLI** mit **VP**, ermittelt nach FINEMAN/ROSS (FR), KELEN/TÜDÖS (KT) und mittels nichtlinearer Kurvenanpassung (NLA).



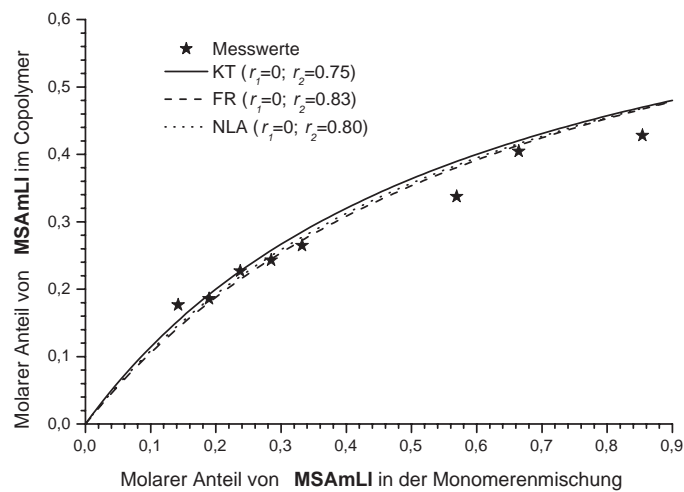
**Abbildung A.3.:** Bestimmung der Copolymerisationsparameter des Copolymerisationssystems **MSAmLI-VAAm** nach FINEMAN/ROSS (linkes Diagramm) und KELEN/TÜDÖS (rechtes Diagramm).



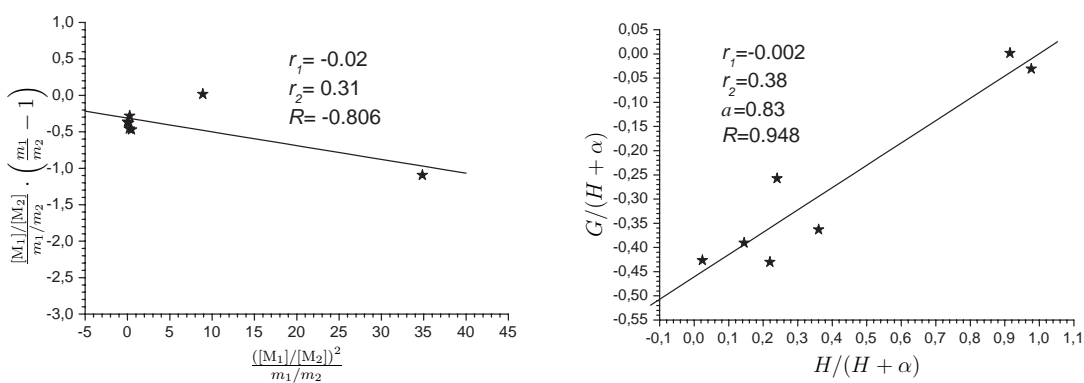
**Abbildung A.4.:** Copolymerisationsdiagramm der Umsetzung von **MSAmLI** mit **VAAm**, ermittelt nach FINEMAN/ROSS (FR), KELEN/TÜDÖS (KT) und mittels nichtlinearer Kurvenanpassung (NLA).



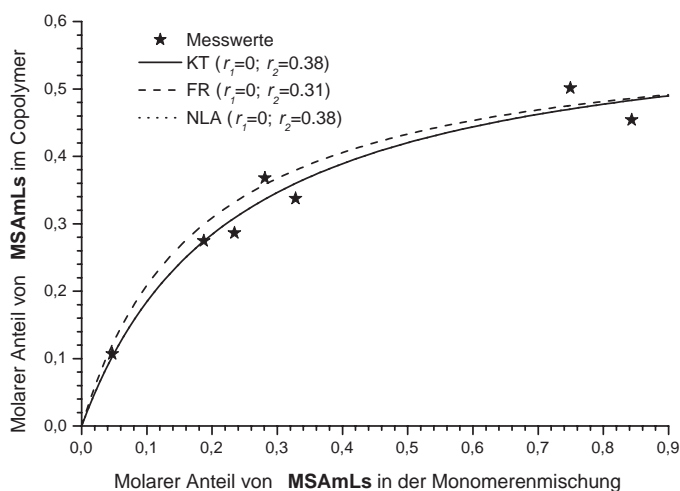
**Abbildung A.5.:** Bestimmung der Copolymerisationsparameter des Copolymerisationssystems **MSAmLI-VFAM** nach FINEMAN/ROSS (linkes Diagramm) und KELEN/TÜDÖS (rechtes Diagramm).



**Abbildung A.6.:** Copolymerisationsdiagramm der Umsetzung von **MSAmLI** mit **VFam**, ermittelt nach FINEMAN/ROSS (FR), KELEN/TÜDÖS (KT) und mittels nichtlinearer Kurvenanpassung (NLA).



**Abbildung A.7.:** Bestimmung der Copolymerisationsparameter des Copolymerisationssystems **MSAmLs-VFam** nach FINEMAN/ROSS (linkes Diagramm) und KELEN/TÜDÖS (rechtes Diagramm).



**Abbildung A.8.:** Copolymerisationsdiagramm der Umsetzung von **MSAmLs** mit **VFAm**, ermittelt nach FINEMAN/ROSS (FR), KELEN/TÜDÖS (KT) und mittels nichtlinearer Kurvenanpassung (NLA).

## A.2. Messdaten aller Polymere

### Lichtstreu- und Viskosimetriemessungen

**Tabelle A.2.:** Daten aller Polymere aus Lichtstreu- und Viskosimetriemessungen (US: Dauer der Ultraschalldegradation).

Polymer	US [Min]	$[\eta]$ [mL/g]	$R_{[\eta]}$ [nm]	$\frac{dn}{dc}$ [mL/g]	$\overline{M}_w \cdot 10^6$ [g/mol]	$\overline{P}_w$	$\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ [nm]
<i>Polymethacrylamidosaccharide:</i>							
<b>PMAAmMl-1</b>	–	153.2	69.6	0.166	13.9	33 800	131.4
<b>PMAAmMl-2</b>	–	82.8	35.9	0.166	3.53	8 600	71.6
<b>PMAAmMl-3</b>	–	24.2	12.6	0.166	0.52	1 260	28.6
<b>PMAAmMl-4</b>	–	20.1	10.3	0.166	0.34	830	20.5
<b>PMAAmMl-5</b>	–	16.2	8.4	0.166	0.23	560	11.1
<b>PMAAmLl</b>	–	135.9	69.4	0.147	15.5	37 700	152.6
<b>PMAAmLs</b>	–	41.5	26.3	0.161	2.77	6 800	86.6
<b>PMAAmLs</b>	2	43.1	24.6	0.167	2.17	5 300	74.1
<b>PMAAmLs</b>	5	43.1	23.5	0.167	1.89	4 600	65.6
<b>PMAAmLs</b>	10	31.5	19.1	0.162	1.40	3 400	50.1

Tabelle A.2.: Lichtstreu- und Viskosimetriemessungen

Polymer	US	$[\eta]$	$R_{[\eta]}$	$\frac{dn}{dc}$	$\overline{M}_w \cdot 10^6$	$\overline{P}_w$	$\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$
PMAAmLs	20	31.3	17.2	0.166	1.03	2 500	39.8
PMAAmLs	60	25.3	12.9	0.165	0.53	1 300	23.7
PMAAmMl-C1	–	82.8	31.8	0.164	2.45	5 600	55.1
PMAAmMl-C1	2	77.2	28.6	0.164	1.92	4 400	55.1
PMAAmMl-C1	5	75.6	27.9	0.164	1.81	4 100	50.0
PMAAmMl-C1	10	64.3	24.7	0.164	1.47	3 300	46.5
PMAAmMl-C1	20	55.2	21.4	0.164	1.12	2 500	35.0
PMAAmMl-C1	60	37.6	15.9	0.164	0.68	1 500	28.0
PMAAmMl-C2	–	113.7	42.8	0.152	4.34	9 200	79.0
PMAAmMl-C2	2	95.6	31.6	0.152	2.09	4 400	55.9
PMAAmMl-C2	5	92.3	30.2	0.152	1.88	4 000	52.3
PMAAmMl-C2	10	86.7	29.5	0.152	1.86	3 900	57.3
PMAAmMl-C2	20	83.9	28.1	0.152	1.66	3 500	49.9
PMAAmMl-C2	60	60.6	22.0	0.152	1.11	2 300	36.0
PMAAmMl-C3	–	213.3	55.0	0.162	4.92	8 900	102.3
PMAAmMl-C3	2	98.9	26.6	0.162	1.20	2 200	46.9
PMAAmMl-C3	5	87.6	25.7	0.162	1.22	2 200	46.9
PMAAmMl-C3	10	79.6	24.9	0.162	1.22	2 200	49.0
PMAAmMl-C3	20	89.9	22.9	0.162	0.84	1 500	34.6
PMAAmMl-C3	60	63.4	19.1	0.162	0.70	1 300	30.7
PMAAmLl-C1	–	91.5	32.1	0.169	2.27	5 400	59.1
PMAAmLl-C1	2	80.0	28.8	0.169	1.88	4 400	50.9
PMAAmLl-C1	5	76.1	27.2	0.169	1.66	3 900	50.3
PMAAmLl-C1	10	64.1	24.2	0.169	1.39	3 300	42.5
PMAAmLl-C1	20	51.8	19.7	0.169	0.93	2 200	28.2
PMAAmLl-C1	60	34.1	14.3	0.169	0.54	1 300	20.7
PMAAmLl-C2	–	113.5	33.1	0.160	2.02	4 600	56.2
PMAAmLl-C2	2	104.7	31.3	0.160	1.84	4 200	53.2
PMAAmLl-C2	5	96.3	29.3	0.160	1.65	3 700	50.2
PMAAmLl-C2	10	84.7	26.7	0.160	1.41	3 200	43.1
PMAAmLl-C2	20	71.9	23.3	0.160	1.11	2 500	38.8
PMAAmLl-C2	60	43.6	15.9	0.160	0.58	1 300	17.1
PMAAmLl-C3	–	151.7	37.2	0.157	2.14	4 400	65.3
PMAAmLl-C3	2	141.5	36.1	0.157	2.10	4 300	72.3
PMAAmLl-C3	5	130.5	33.2	0.157	1.77	3 600	58.3
PMAAmLl-C3	10	110.2	29.5	0.157	1.47	3 000	56.0
PMAAmLl-C3	20	92.5	25.2	0.157	1.09	2 200	40.0
PMAAmLl-C3	60	62.4	18.8	0.157	0.68	1 400	22.9
PMAAmLs-C1	–	34.3	15.1	0.166	0.63	1 400	37.6



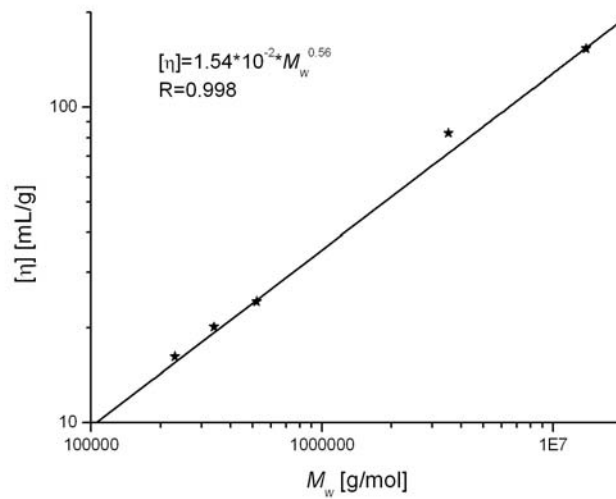
**Tabelle A.2.:** Lichtstreu- und Viskosimetriemessungen

Polymer	US	$[\eta]$	$R_{[\eta]}$	$\frac{dn}{dc}$	$\overline{M}_w \cdot 10^6$	$\overline{P}_w$	$\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$
<b>PMAAmLs-C2</b>	–	39.2	16.3	0.142	0.69	1 400	36.9
<b>PMAAmMl-S2</b>	–	122.6	43.3	0.167	4.17	9 700	89.0
<b>PMAAmMl-S2</b>	2	105.6	36.4	0.167	2.87	6 700	72.8
<b>PMAAmMl-S2</b>	5	98.0	34.0	0.167	2.53	5 900	67.2
<b>PMAAmMl-S2</b>	10	84.1	30.6	0.167	2.14	5 000	56.9
<b>PMAAmMl-S2</b>	20	61.1	23.3	0.167	1.31	3 100	42.1
<b>PMAAmMl-S2</b>	60	33.4	14.9	0.167	0.62	1 500	18.3
<b>PMAAmMl-S3</b>	–	161.2	64.9	0.155	10.7	23 700	164.0
<b>PMAAmMl-S3</b>	5	86.1	45.9	0.155	7.08	15 700	142.6
<b>PMAAmMl-S3</b>	10	100.9	41.8	0.155	4.58	10 100	95.4
<b>PMAAmMl-S3</b>	20	77.8	45.1	0.155	7.45	16 500	117.3
<b>PMAAmMl-S3</b>	60	41.9	9.7	0.155	1.36	3 000	60.3
<b>PMAAmMl-S4<sup>1</sup></b>	–	–	–	–	–	–	–
<b>PMAAmLl-S</b>	–	112.2	56.0	0.146	9.87	20 600	143.7
<b>PMAAmLl-S</b>	5	83.4	36.2	0.146	3.58	7 500	70.6
<b>PMAAmLl-S</b>	15	50.0	22.1	0.146	1.36	2 800	36.2
<b>PMAAmLl-S</b>	60	26.7	14.0	0.146	0.64	1 300	34.7
<i>Polymaleinsäureamidosaccharide:</i>							
<b>P(MSAmLl-VFam)<sup>1</sup></b>	–	–	–	–	–	–	–
<b>P(MSAmLl-VFam)</b>	20	196.7	42.8	0.129	2.52	10 500	108.0
<b>P(MSAmLl-VFam)</b>	30	118.0	26.0	0.156	0.94	3 900	47.7
<b>P(MSAmLl-VFam)</b>	40	106.0	23.0	0.159	0.73	3 000	42.4
<b>P(MSAmLl-VFam)</b>	60	111.8	23.4	0.159	0.72	3 000	42.2
<b>P(MSAmLl-VFam)</b>	80	73.7	17.7	0.159	0.47	2 000	30.1
<b>P(MSAmLl-VFam)</b>	100	77.8	17.5	0.160	0.43	1 800	28.6
<b>P(MSAmLl-VAam)<sup>1</sup></b>	–	–	–	–	–	–	–
<b>P(MSAmLl-VAam)</b>	20	90.0	32.6	0.134	2.42	10 800	128.6
<b>P(MSAmLl-VAam)</b>	30	85.4	28.8	0.138	1.76	7 800	92.3
<b>P(MSAmLl-VAam)</b>	40	81.1	26.4	0.141	1.43	6 400	76.3
<b>P(MSAmLl-VAam)</b>	100	52.1	19.3	0.145	0.87	3 900	18.9
<b>P(MSAmLl-VP)<sup>1</sup></b>	–	–	–	–	–	–	–
<b>P(MSAmLl-VP)</b>	10	188.3	46.2	0.124	3.31	12 800	123.7
<b>P(MSAmLl-VP)</b>	20	159.5	39.7	0.151	2.47	9 500	102.5
<b>P(MSAmLl-VP)</b>	30	102.5	26.1	0.159	1.09	4 200	54.0
<b>P(MSAmLl-VP)</b>	40	84.6	21.8	0.162	0.77	3 000	41.9
<b>P(MSAmLl-VP)</b>	60	93.8	22.5	0.159	0.76	2 900	38.8
<b>P(MSAmLl-VP)</b>	100	52.9	15.5	0.162	0.44	1 700	28.3

<sup>1</sup>Die Polymere konnten nicht vollständig in Wasser gelöst werden.

Tabelle A.2.: Lichtstreu- und Viskosimetriemessungen

Polymer	US	$[\eta]$	$R_{[\eta]}$	$\frac{dn}{dc}$	$\overline{M}_w \cdot 10^6$	$\overline{P}_w$	$\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$
P(MSAmLl-MVAAm)	–	147.6	38.5	0.172	2.43	8 600	117.5
P(MSAmLs-VFAm)	–	107.8	29.4	0.153	1.49	6 100	80.9
P(MSAmLs-VFAm)	2	97.6	28.0	0.157	1.42	5 800	84.0
P(MSAmLs-VFAm)	5	94.1	27.7	0.158	1.43	5 900	88.7
P(MSAmLs-VFAm)	10	93.0	26.3	0.160	1.24	5 100	77.2
P(MSAmLs-VFAm)	20	85.1	23.4	0.158	0.95	3 900	58.0
P(MSAmLs-VFAm)	60	64.9	17.0	0.158	0.48	2 000	31.0
P(MSAmLs-VAAm)	–	104.9	35.4	0.138	2.66	10 600	144.4
P(MSAmLs-VAAm)	10	116.6	41.3	0.149	3.80	15 100	259.7
P(MSAmLs-VAAm)	15	109.4	36.8	0.156	2.87	11 400	162.4
P(MSAmLs-VAAm)	20	102.5	31.7	0.157	1.96	7 800	89.7
P(MSAmLs-VAAm)	40	74.4	25.5	0.134	1.40	5 600	51.1
P(MSAmLs-VAAm)	60	66.3	18.5	0.159	0.61	2 400	34.6
P(MSAmLs-VAAm)	100	51.1	16.2	0.136	0.53	2 100	24.9
P(MSAmLs-VP)	–	49.6	13.2	0.164	0.29	1 100	24.4
P(MSAmLs-VP)	2	45.1	12.9	0.162	0.30	1 100	27.8
P(MSAmLs-VP)	5	45.7	12.9	0.161	0.29	1 100	27.1
P(MSAmLs-VP)	10	48.1	13.1	0.159	0.29	1 100	28.1
P(MSAmLs-VP)	20	43.0	12.4	0.161	0.28	1 000	26.4
P(MSAmLs-VP)	60	42.3	11.5	0.162	0.23	900	22.0
P(MSAmLs-MVAAm)	–	80.5	19.2	0.164	0.56	2 000	43.3

**A.3. Kuhn-Mark-Houwink- und** **$\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehungen****Polymethacrylamidosaccharide****Abbildung A.9.:** KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von PMAAmI.

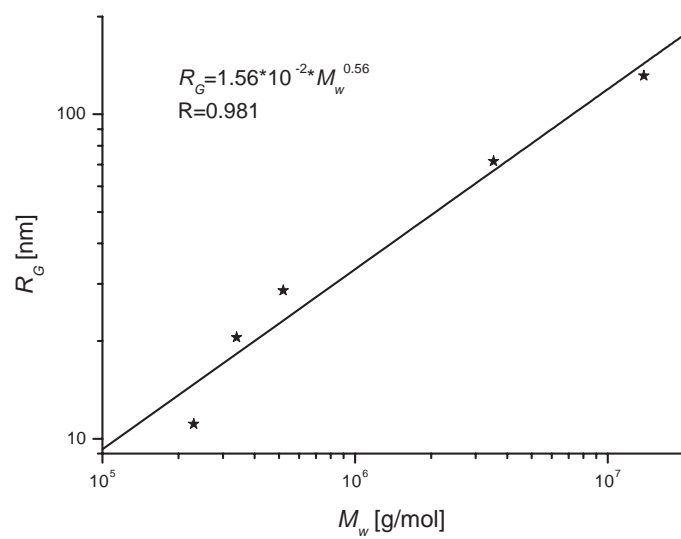


Abbildung A.10.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von PMAAmMI.

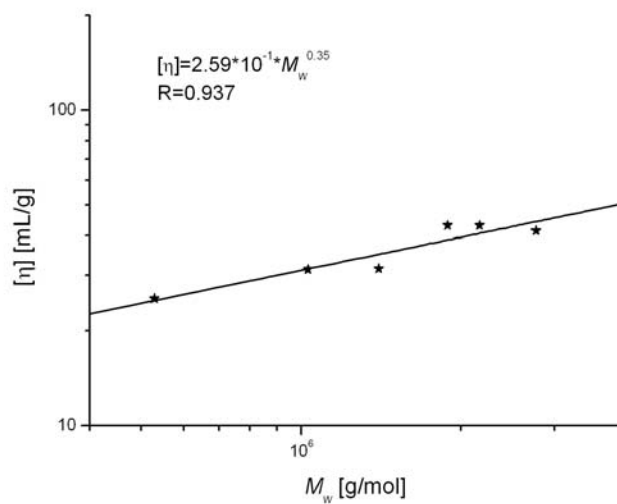


Abbildung A.11.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von PMAAmLs.

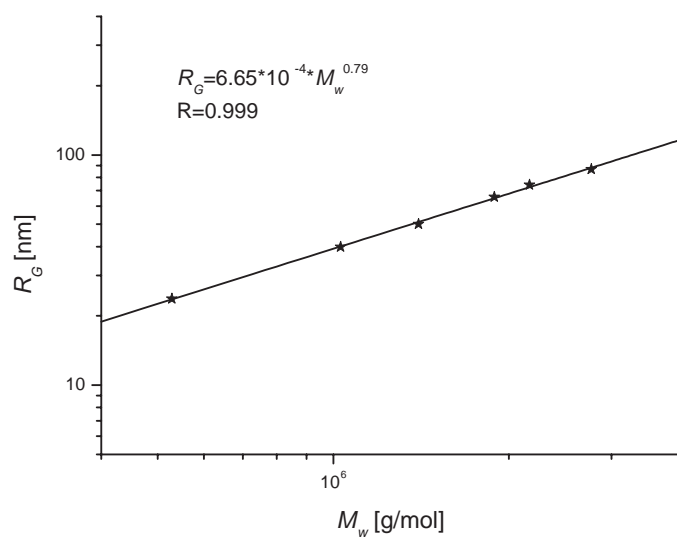


Abbildung A.12.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von PMAAmLs.

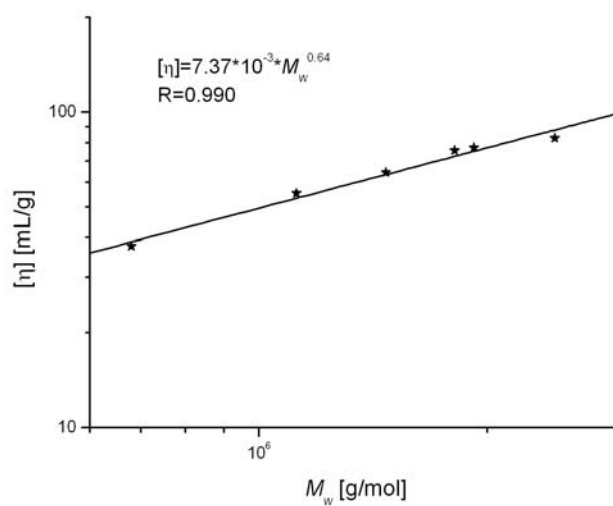


Abbildung A.13.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von PMAAmMI-C1.

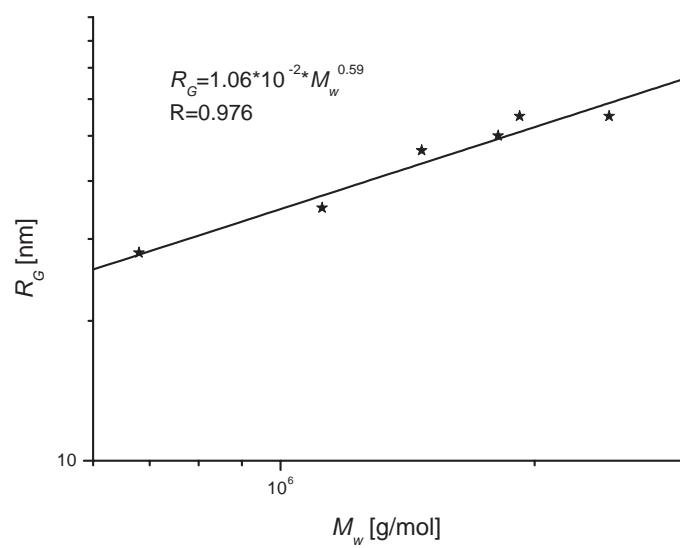


Abbildung A.14.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von PMAAmMI-C1.

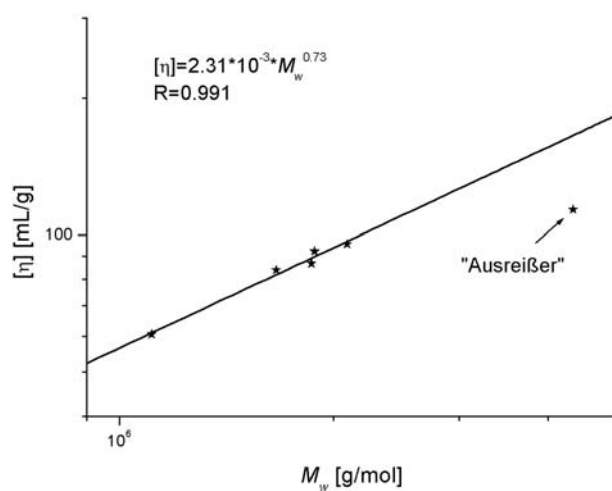


Abbildung A.15.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von PMAAmMI-C2.

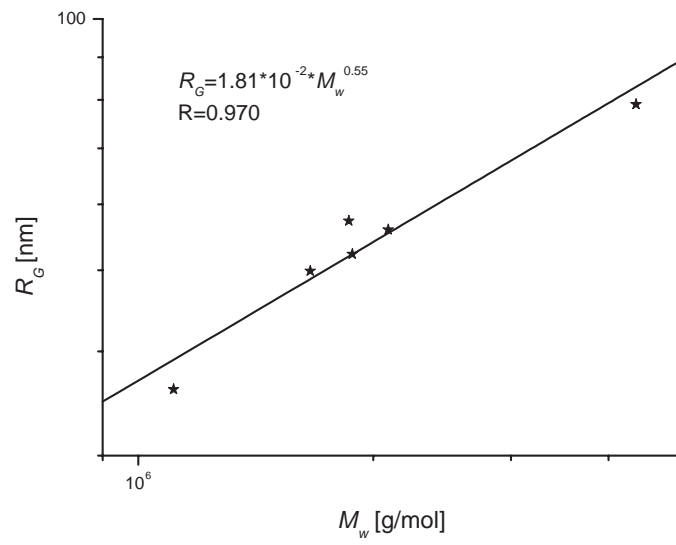


Abbildung A.16.:  $\langle R_G^2 \rangle_z$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von PMAAmMI-C2.

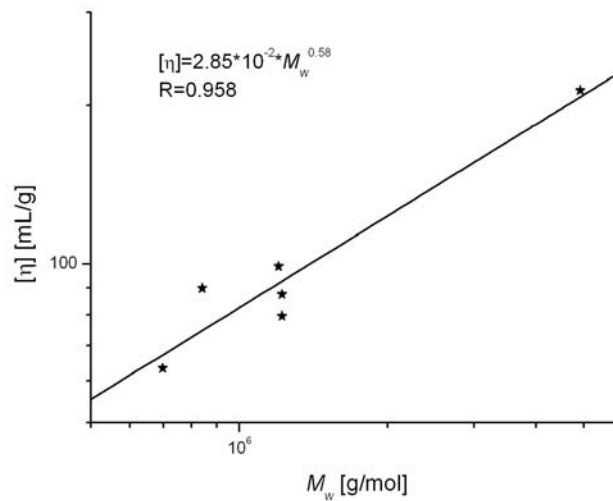


Abbildung A.17.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von PMAAmMI-C3.

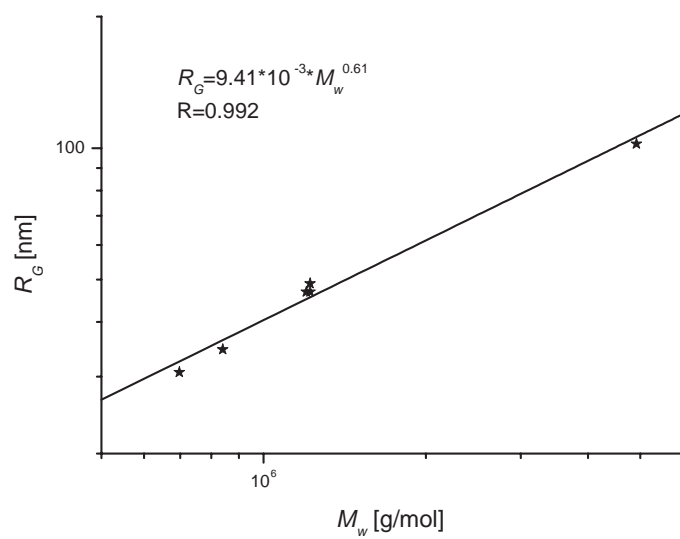


Abbildung A.18.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von PMAAmLI-C3.

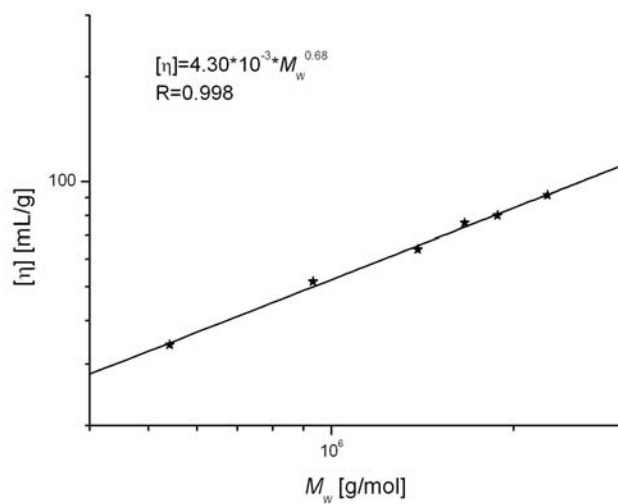


Abbildung A.19.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von PMAAmLI-C1.



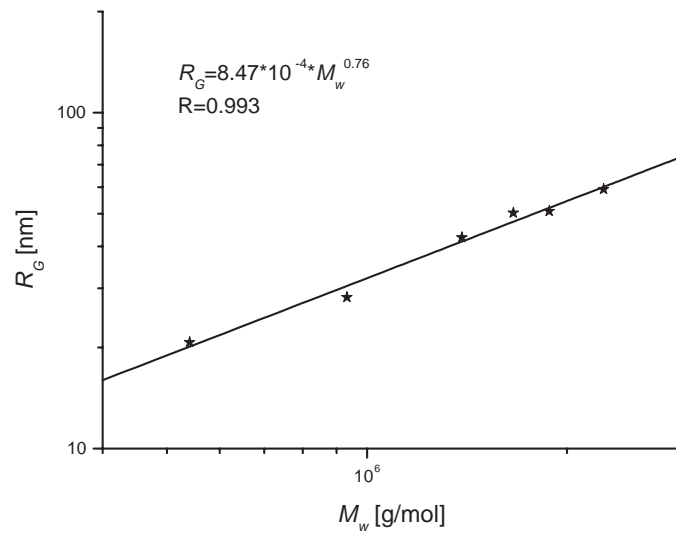


Abbildung A.20.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von PMAAmLI-C1.

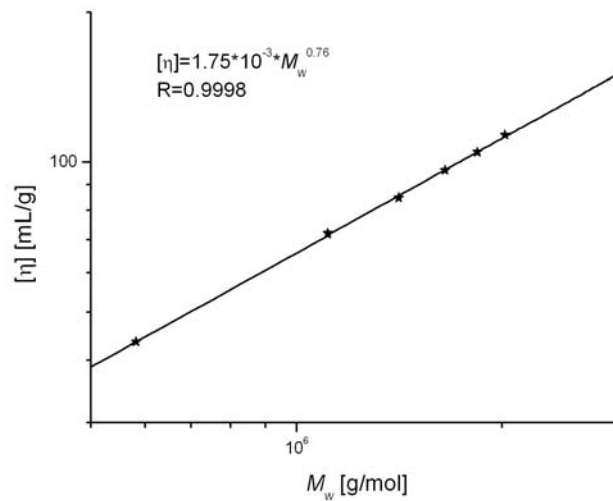


Abbildung A.21.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von PMAAmLI-C2.

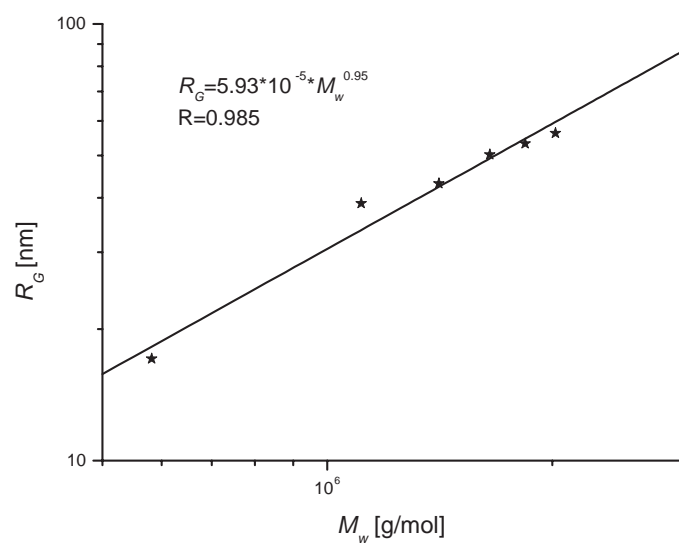


Abbildung A.22.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von PMAAmLI-C2.

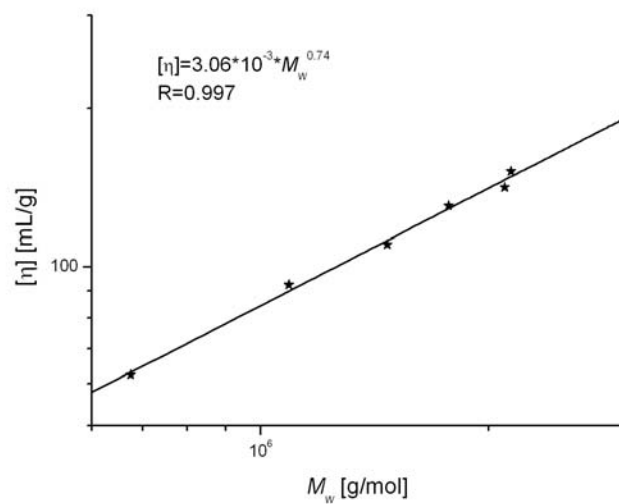


Abbildung A.23.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von PMAAmLI-C3.

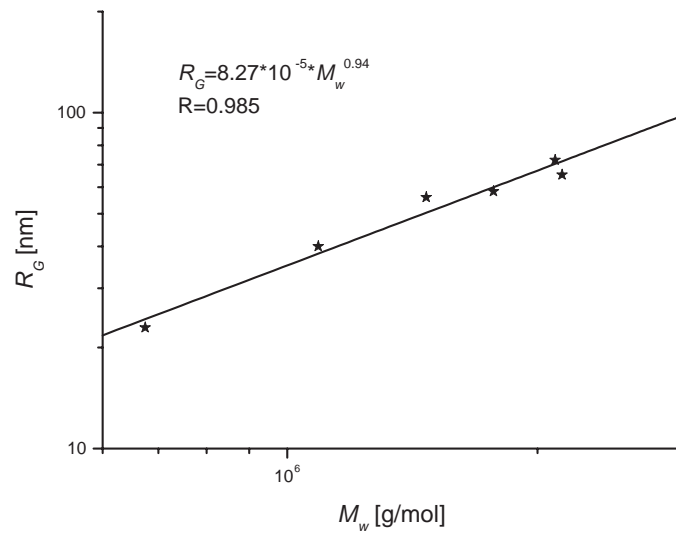


Abbildung A.24.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von PMAAmLI-C3.

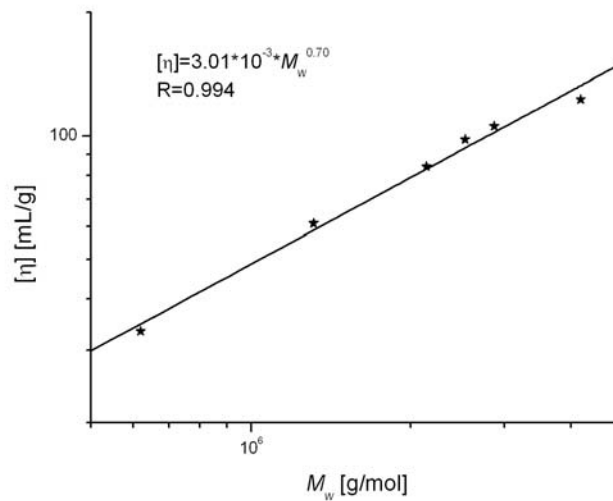


Abbildung A.25.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von PMAAmMI-S2.

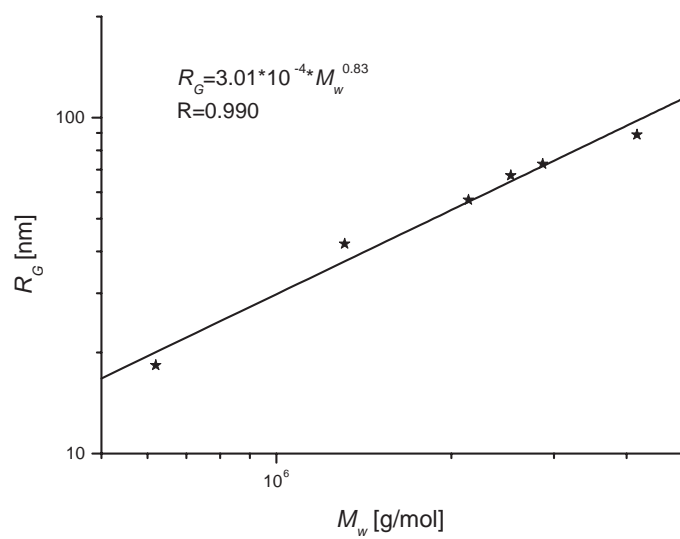


Abbildung A.26.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von PMAAmMI-S2.

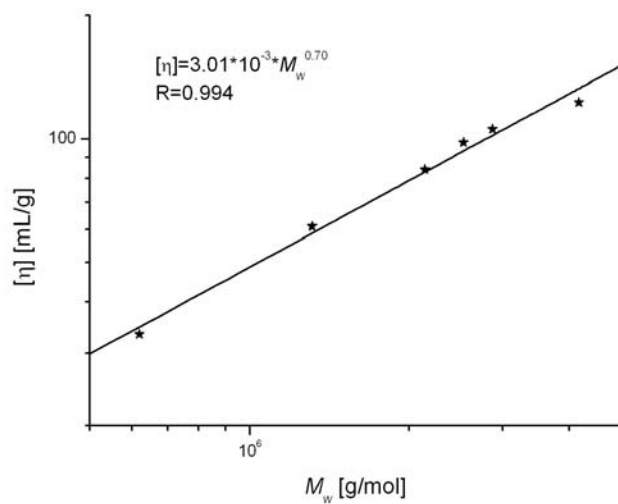


Abbildung A.27.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von PMAAmMI-S3.

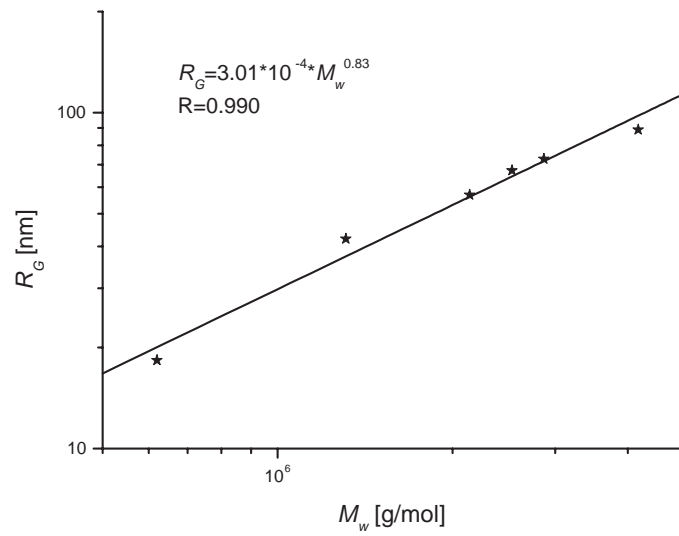


Abbildung A.28.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von PMAAmMI-S3.

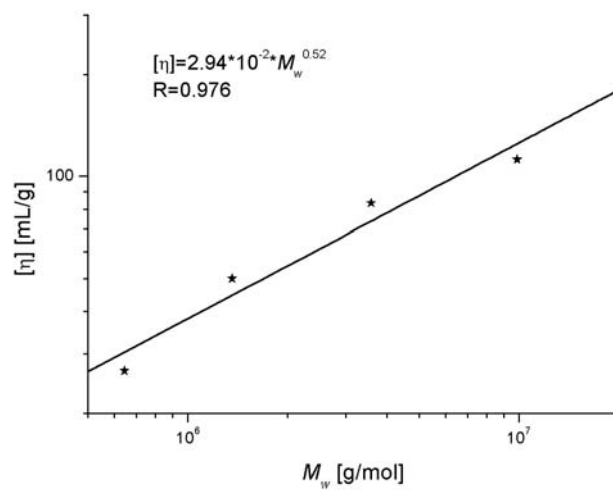


Abbildung A.29.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von PMAAmLI-S.

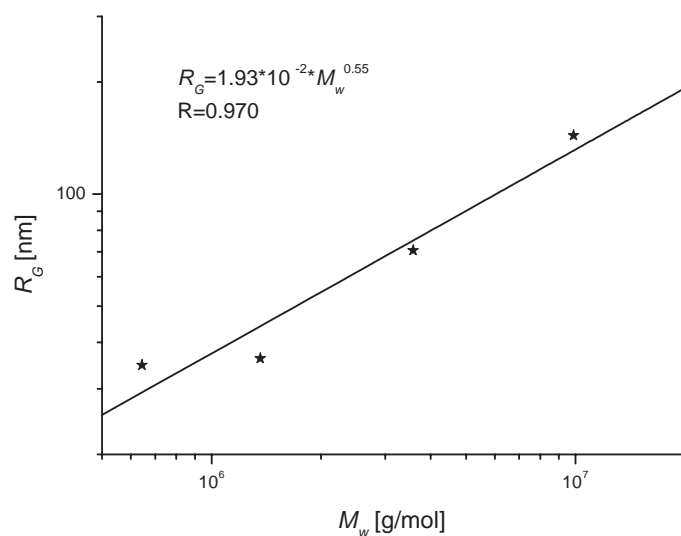


Abbildung A.30.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von PMAAmLI-S.

## Polymaleinsäureamidosaccharide

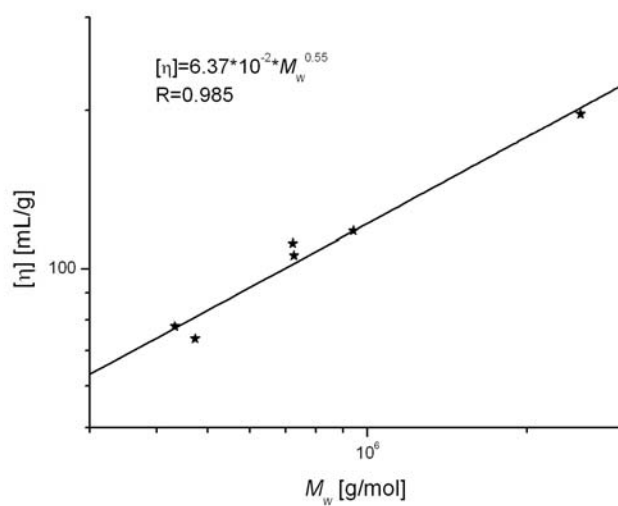


Abbildung A.31.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von P(MSAmLI-VFam).

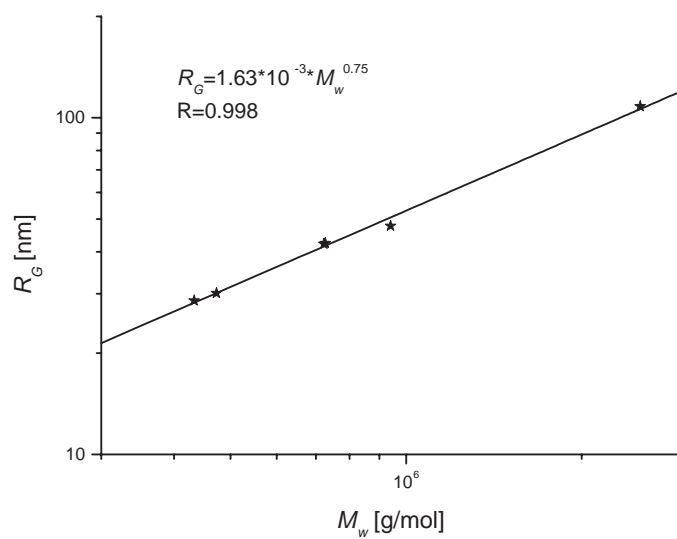


Abbildung A.32.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von P(MSAmLI-VFAm).

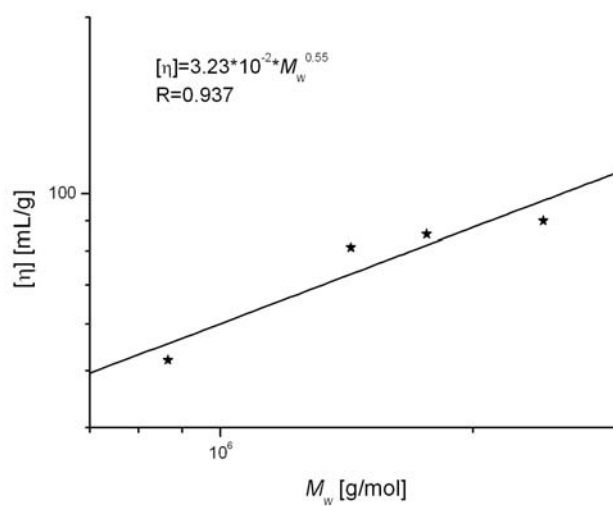


Abbildung A.33.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von P(MSAmLI-VAAm).

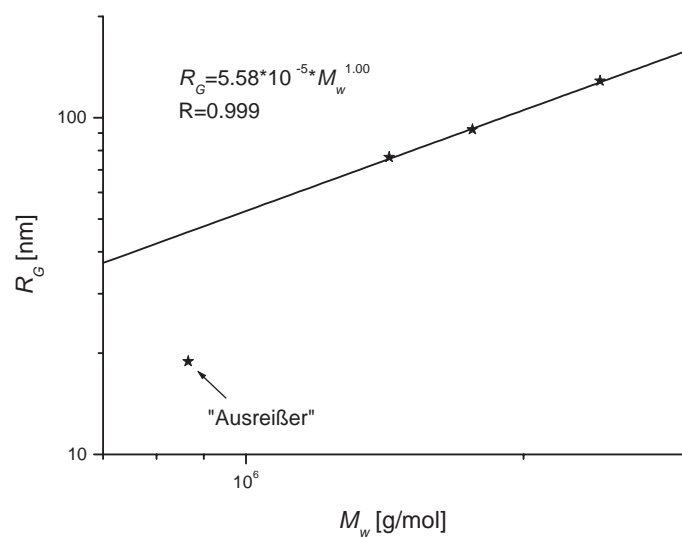


Abbildung A.34.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von P(MSAmLI-VAAm).

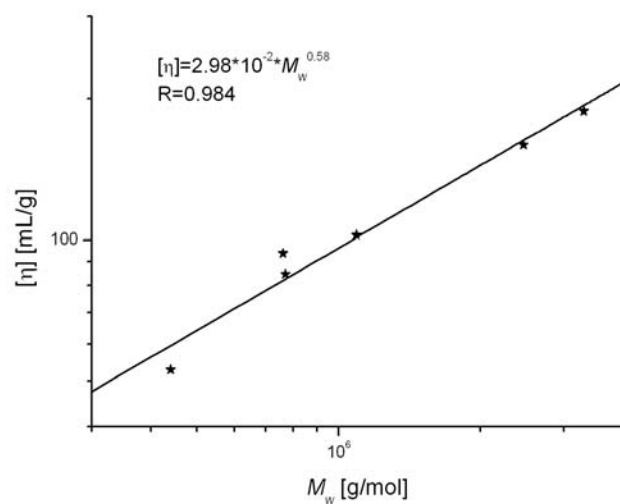


Abbildung A.35.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von P(MSAmLI-VP).



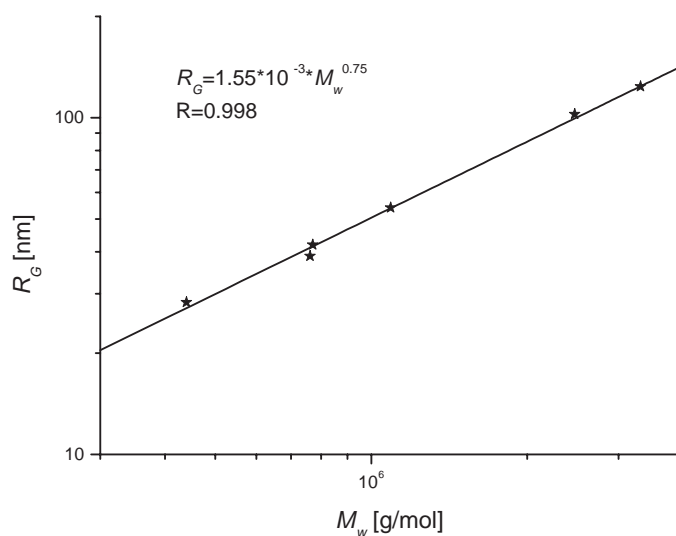


Abbildung A.36.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von P(MSAmLl-VP).

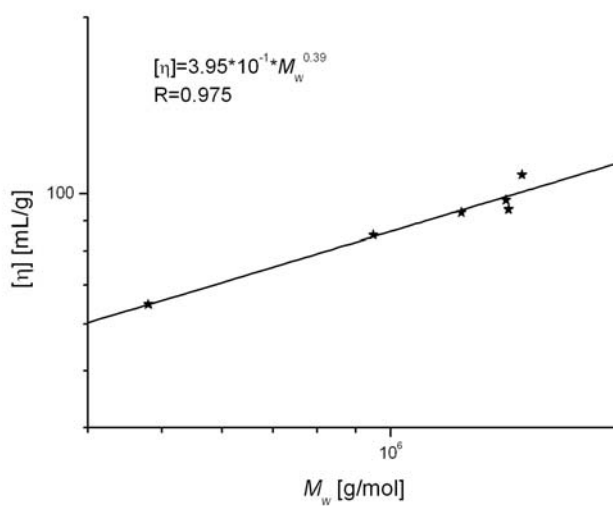


Abbildung A.37.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von P(MSAmLs-VFam).

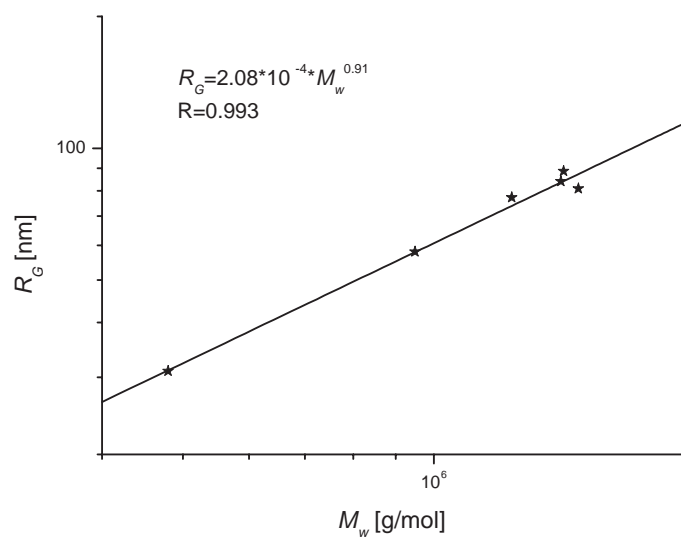


Abbildung A.38.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von P(MSAmLs-VFam).

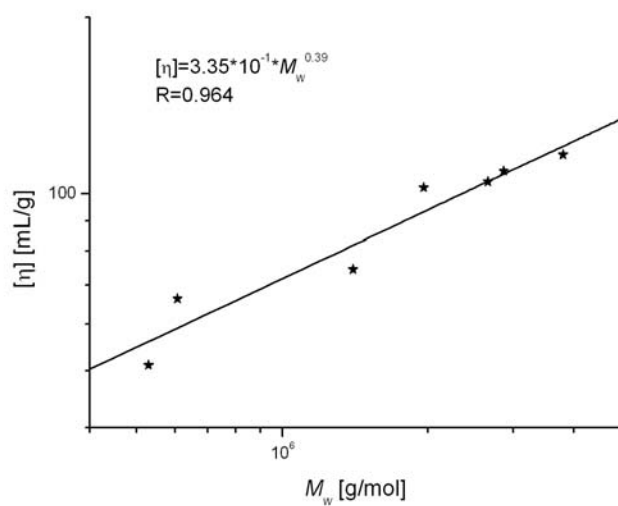


Abbildung A.39.: KUHN-MARK-HOUWINK-Beziehung von P(MSAmLs-VAAm).

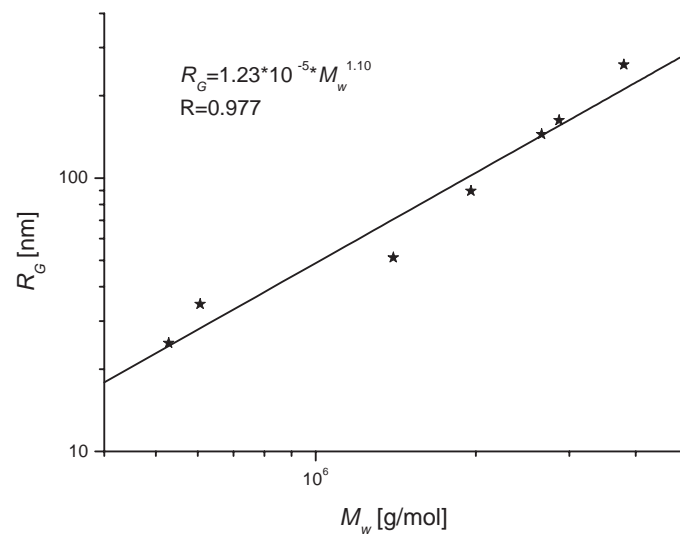


Abbildung A.40.:  $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$ - $\overline{M}_w$ -Beziehung von P(MSAmLs-VAAm).

## A.4. $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren der Polymere

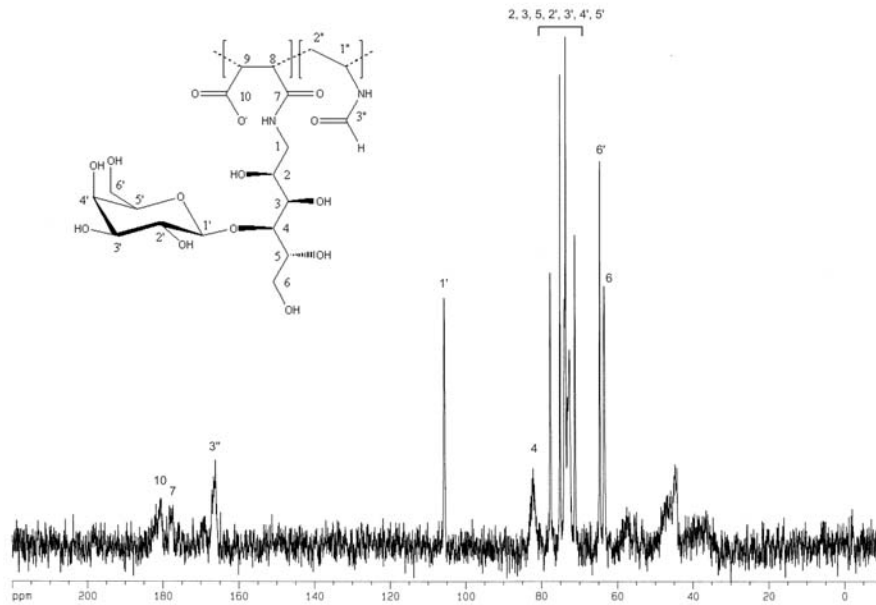


Abbildung A.41.:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von P(MSAmLI-VFam).

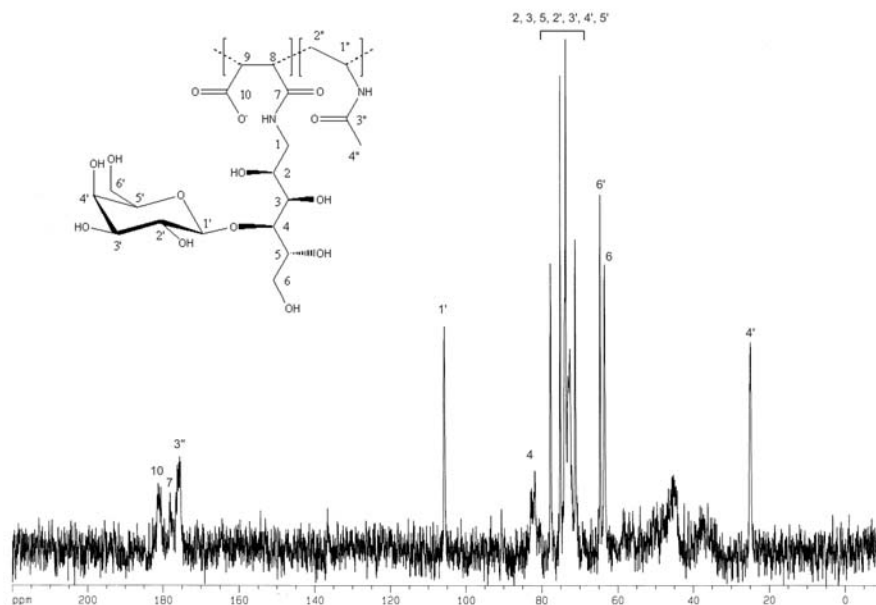


Abbildung A.42.:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von P(MSAmLI-VAAm).

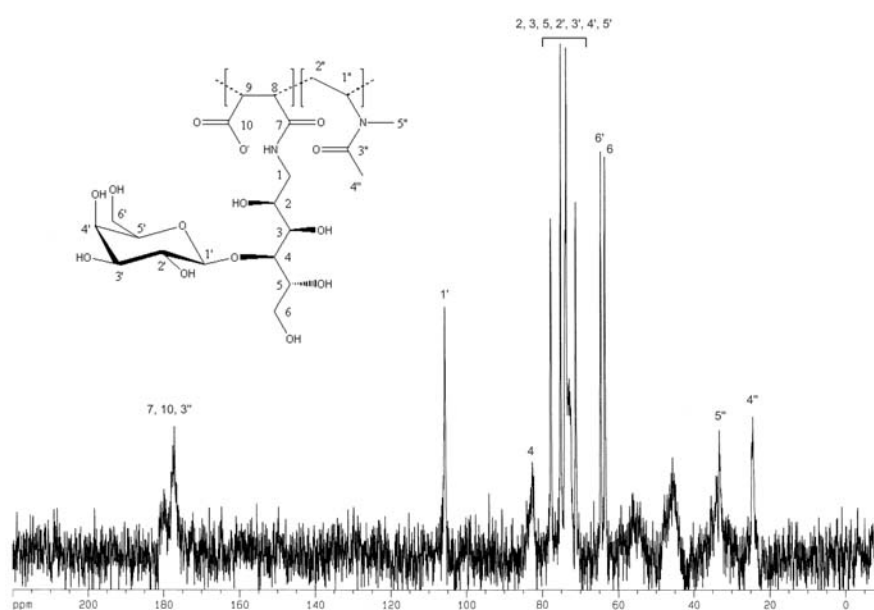


Abbildung A.43.:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von P(MSAmLI-MVAAm).

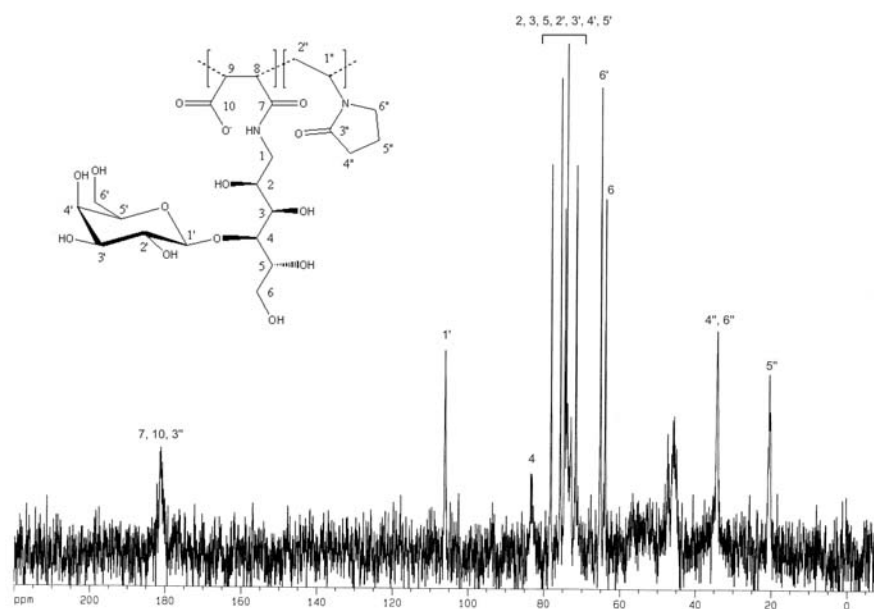


Abbildung A.44.:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von P(MSAmLI-VP).

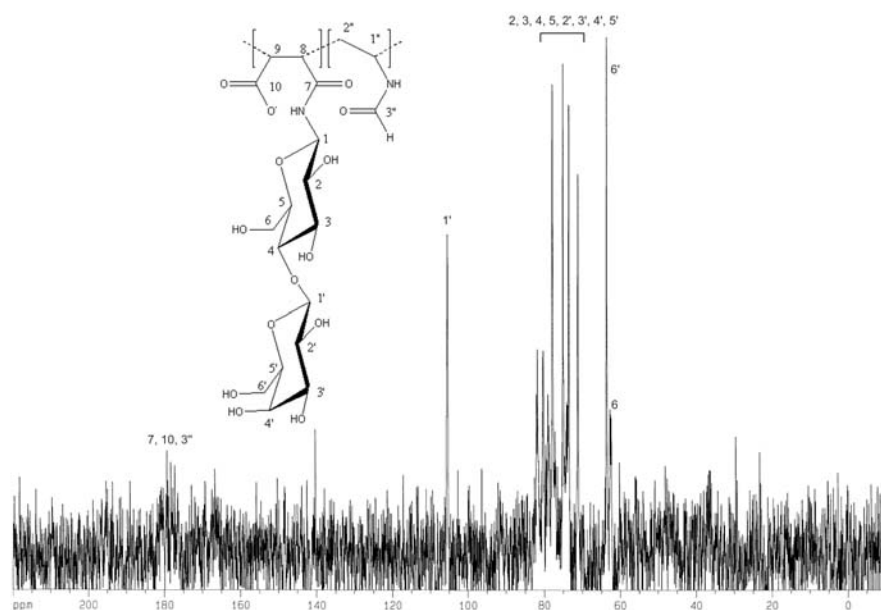


Abbildung A.45.:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von P(MSAmLs-VFam).

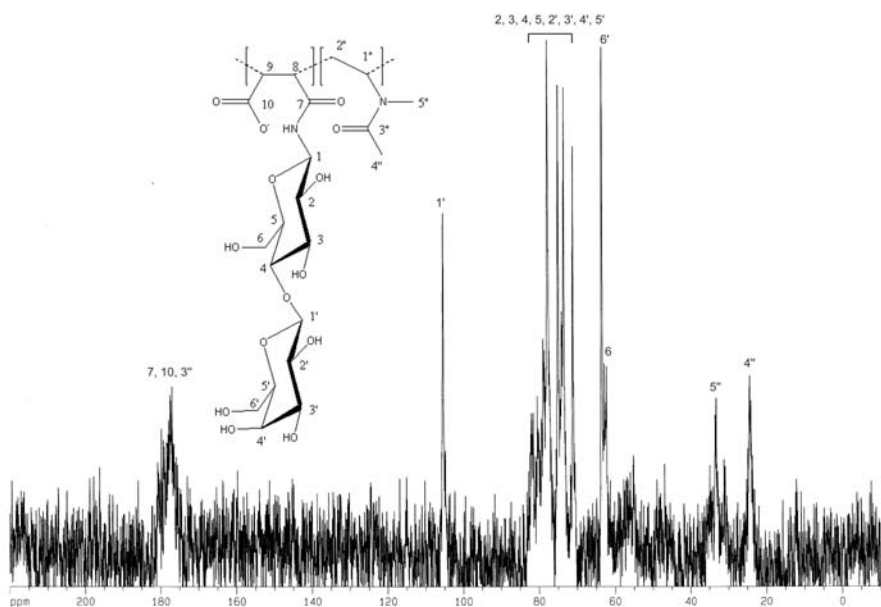


Abbildung A.46.:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von P(MSAmLs-MVAAm).

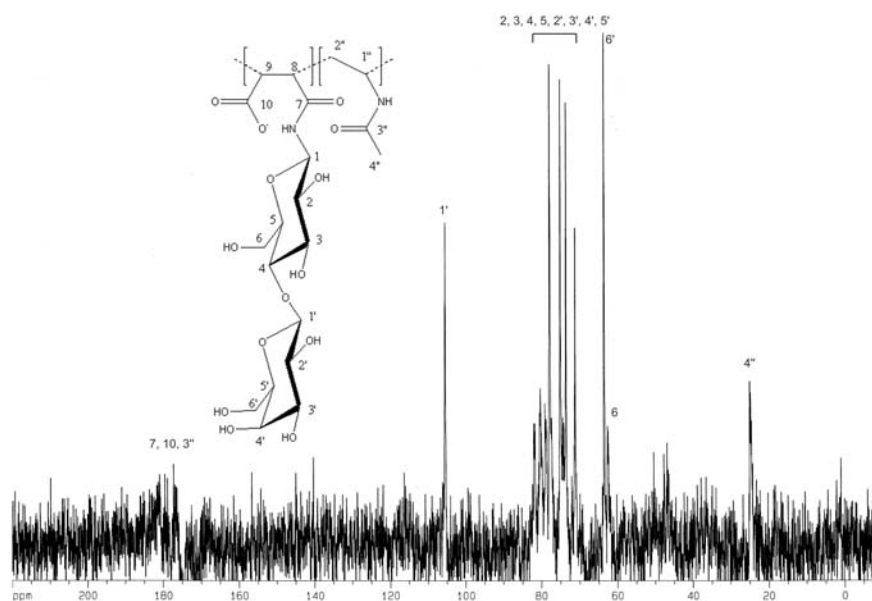


Abbildung A.47.:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von P(MSAmLs-VAAm).

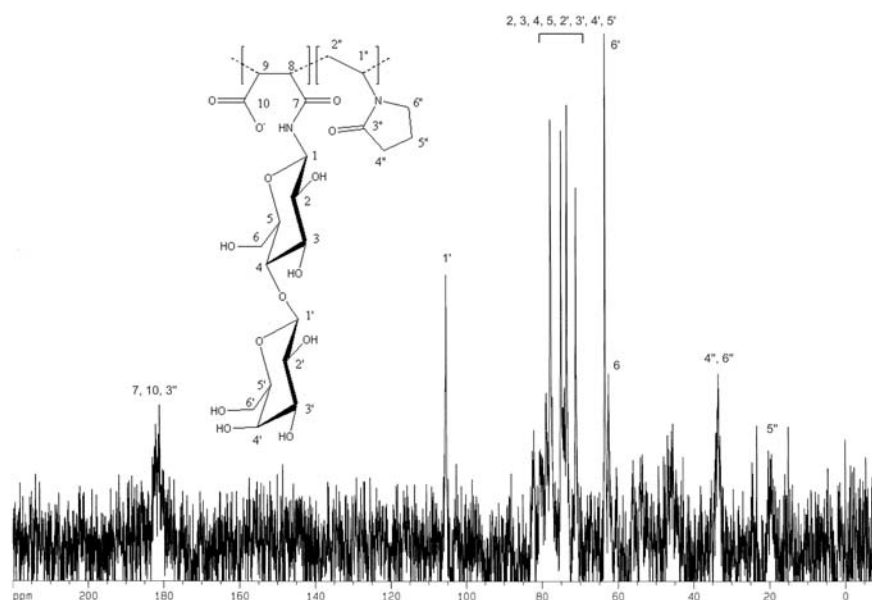
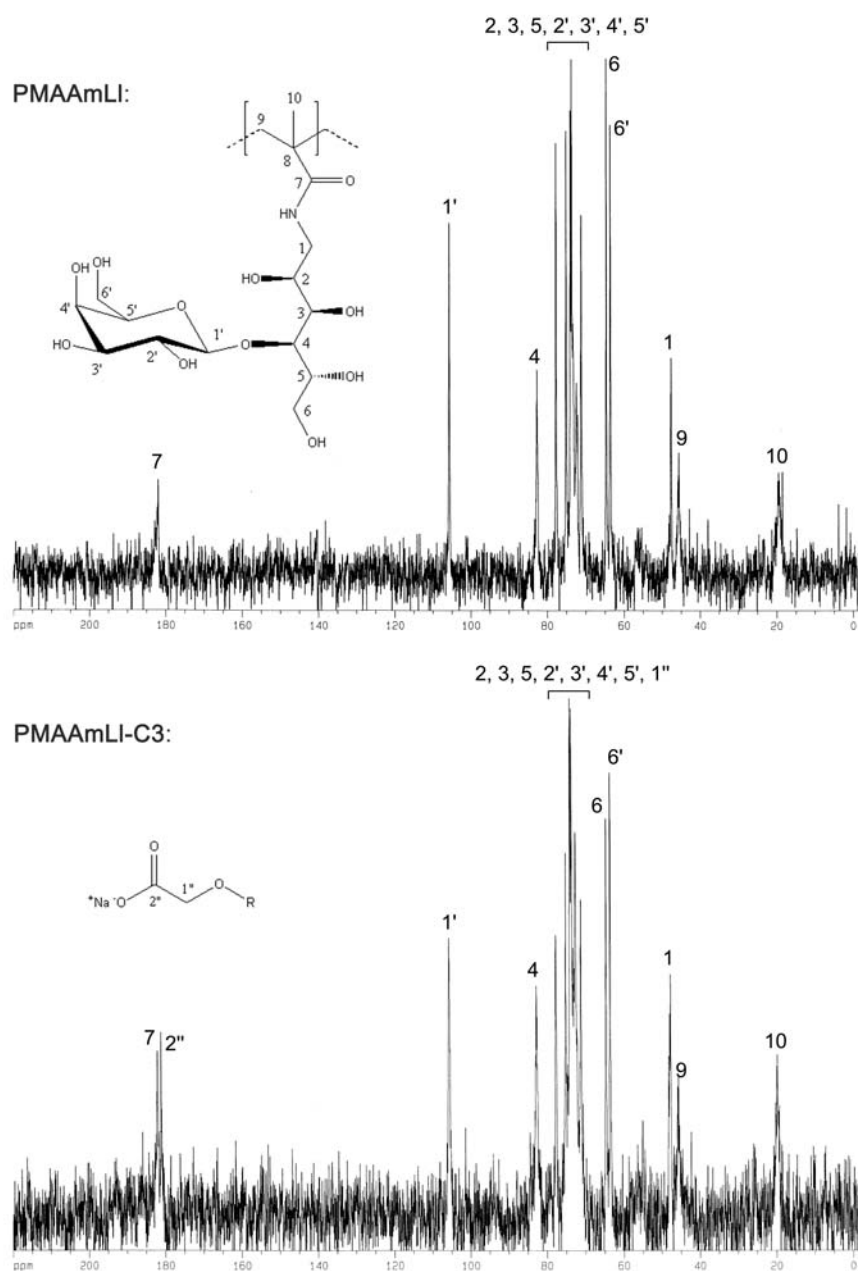


Abbildung A.48.:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von P(MSAmLs-VP).



**Abbildung A.49.:**  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren von **PMAAmLI-1** und dem carboxymethyliertem Derivat **PMAAmLI-C3**.



## B. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

$A_2$	2. Virialkoeffizient
$a$	KUHN-MARK-HOUWINK-Exponent
$a_\Theta$	KUHN-MARK-HOUWINK-Exponent beim $\Theta$ -Zustand
$c$	Massekonzentration
$c_{\text{Init.}}$	Initiatorkonzentration
$c_{\text{Mon.}}$	Monomerkonzentration
DMF	N,N-Dimethylformamid
$DS$	Substitutionsgrad
$DS_{EA}$	Substitutionsgrad nach Elementaranalyse
$DS_{PT}$	Substitutionsgrad nach Polyelektrolyttitration
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
$f$	Bruchteil der Initiatormoleküle, die zum Wachstum beitragen
$\frac{dn}{dc}$	Brechungsindexinkrement
FR	FINEMAN/ROSS
$G$	Hilfsvariabel nach KELEN/TÜDÖS
GPC	Gelpermeationschromatographie
$H$	Hilfsvariabel nach KELEN/TÜDÖS
I	Initiator
$I$	Ionensärke
$I_\Theta$	Streustrahlungsintensität
$[I]$	Initiatorkonzentration
$J$	Kopplungskonstante
$K_B$	Bindungszahl
$K_n$	Komplexbildungskonstante

---

$K_{RG}$	Konstante der $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2} - M$ -Beziehung
$K_{\ddot{U}}$	Übertragungskonstante
$K_{[\eta]}$	KUHN-MARK-HOUWINK-Konstante
KT	KELEN/TÜDÖS
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$k_A$	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion
$k_H$	HUGGINS-Konstante
$k_I$	Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls
$k_W$	Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion
$LD$	Ladungsdichte
LM	Lösungsmittel
[LM]	Lösungsmittelkonzentration
M	Monomer
[M]	Monomerkonzentration
$m_i$	molarer Anteil der Monomereinheit $i$ im Polymer
[M <sub><math>i</math></sub> ]	Konzentration von Monomer $i$ in der Monomerenmischung
$\overline{M}_n$	Zahlenmittleres Molekulargewicht
$\overline{M}_w$	Gewichtsmittleres Molekulargewicht
$M_{Mon}$	Monomermolekulargewicht
$m$	Masse
MAAmLl	N-Methacrylamido-1-deoxy-lactitol
MAAmLs	N-Methacrylamido-1-deoxy-lactose
MAAmMl	N-Methacrylamido-1-deoxy-maltitol
MALLS	Multi Angle Laser Light Scattering
MVAAm	N-Methylvinylacetamid
MSAmLl	N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactitol
MSAmLs	N-Maleinsäureamido-1-deoxy-lactose
$n$	Brechungsindex
$N_A$	Avogadrokonstante
NLA	Nichtlineare Kurvenanpassung
$\overline{P}_n$	Zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
$\overline{P}_w$	Gewichtsmittlerer Polymerisationsgrad
PDADMAC	Poly(Diallyldimethylammoniumchlorid)
PMAAmLl	Poly-(N-Methacrylamido-1-deoxy-lactitol)
PMAAmLs	Poly-(N-Methacrylamido-1-deoxy-lactose)

---

PMAAmMI	Poly-(N-Methacrylamido-1-deoxy-maltitol)
$R_\eta$	Hydrodynamischer Radius aus Viskosimetriemessungen
$R_\Theta$	Rayleigh-Verhältnis der Streulichtintensitäten
$\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2}$	Mittlerer quadratischer Trägheitsradius
$r$	Copolymerisationsparameter
$r$	Radius
VAAm	N-Vinylacetamid
VFAm	N-Vinylformamid
VP	N-Vinylpyrrolidon
$v$	Volumen
$z$	Ladungszahl
$\alpha$	Hilfskonstante nach KELEN/TÜDÖS
$\delta$	Chemische Verschiebung
$\eta$	Dynamische Viskosität
$\eta_0$	Viskosität des Lösungsmittels
$\eta_{rel}$	Relative Viskosität
$\eta_{sp}$	Spezifische Viskosität
$[\eta]$	STAUDINGER-Index, Intrinsische Viskosität
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu_{R_G}$	Exponent der $\langle R_G^2 \rangle_z^{1/2} - M$ -Beziehung
$\phi$	Volumenanteil
$\rho$	Asymmetriefaktor
$\rho_{äqu}$	Dichte einer Kugel äquivalenten Knäuels
$\Theta$	Beobachtungswinkel bei Lichtstreuemessungen

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Carsten Friedrich Hüttermann

Geboren am 07. April 1973 in Hannover

Familienstand: verheiratet

## Schulbildung

08/1979–07/1983	Grundschule Vinnhorst, Hannover
08/1983–07/1985	Orientierungsstufe Uhlandschule, Hannover
08/1985–05/1992	Gymnasium Lutherschule, Hannover
05/1992	Schulabschluss: Allgemeine Hochschulreife

## Wehrdienst

07/1992–09/1993	Sanitätssoldat der Luftwaffe in Giebelstadt, Bad Zwischenahn und Wunstorf
-----------------	--

## Studium

10/1993–04/1996	Grundstudium in Chemie an der TU Braunschweig
04/1996–07/1999	Hauptstudium in Chemie an der TU Braunschweig
07–10/1996	Studienarbeit bei Dr. M. Morris in Material Science am University College Cork, Irland
08–09/1997	Praktikum bei der Firma RIEDEL-DE HAËN, Hannover
01–07/1999	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie bei Prof. Dr. Klein über „Synthese und Charakterisierung von Vinylsaccharid-Copolymeren“

## Promotion

09/1999–10/2002	Beginn der Anfertigung der Dissertation am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der TU Braunschweig unter Leitung von Prof. Dr. Klein
-----------------	---

## Berufstätigkeit

seit 11/2002	Anstellung in der Abteilung für Forschung & Entwicklung der Firma WOLFF CELLULOSICS GMBH, Walsrode
--------------	---